ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

83. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

DREIUNDACHTZIGSTER BAND

Mit 288 Textfiguren

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1933

Unveränderter Nachdruck 1969

Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg / New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

Fotodruck: **Mikrokopie GmbH.** · München 22 · Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 6. Juni 1933.

Seite

Paul Kunze, Untersuchung der Ultrastrahlung in der Wilsonkammer. (Mitteilungen aus dem Rostocker Physikalischen Institut.) Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 24. März 1933) 1

F. G. Houtermans, Über Absorptionsmessungen und andere optische Untersuchungen an leuchtenden Stoffen mit Hilfe der Wechsellichtmethode. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 6. April 1933) 19

R. O. Herzog und **H. Kudar,** Über die Viskosität homogener Flüssigkeiten. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie, Berlin-Dahlem.) Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 14. März 1933) 28

G. v. Hevesy, M. Pahl und **R. Hosemann,** Die Radioaktivität des Samariums. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 20. März 1933) 43

E. Osswald, Zugversuche an Kupfer—Nickelkristallen. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 16. März 1933) 55

G. Küpferle, Beitrag zur Frage der Anwendung von Verstärkerschirmen in der Röntgenspektroskopie. (Mitteilung II aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br. über die Intensität von Röntgenlinien.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 20. März 1933) 79

Osvald Lundquist, Röntgenemissionsspektrum und chemische Bindung. II. Untersuchungen über das $K\alpha_1\alpha_2$-Dublett des Chlors. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 20. März 1933) 85

Erwin Fünfer, Sekundäreffekte der kosmischen Ultrastrahlung. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 29. März 1933) 92

Walter Glaser, Theorie des Elektronenmikroskopes. (Eingegangen am 29. März 1933) 104

Samuel Lifschitz, Zwei Integralgesetze des Hörens. Lautstärke und Hördauer eines Schallimpulses. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 3. April 1933) 123

Stanislaus Dobiński, Über die dielektrische Polarisation des flüssigen Phosphors. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 27. März 1933) 129

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 14. Juni 1933.

Seite

W. Lenz, Über die Anwendbarkeit der Franck-Condonschen Regel auf die Linienverbreiterung. (Eingegangen am 18. April 1933) 139

G. Pöschl und **E. Teller,** Bemerkungen zur Quantenmechanik des anharmonischen Oszillators. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 19. April 1933) . . . 143

A. Güntherschulze und **Hans Betz,** Die Intensität der Spektrallinien in der Glimmentladung des sogenannten bunten Wasserstoffs. (Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 9. April 1933) 152

K. Vogt und **A. Becker,** Der hydrodynamische Widerstand von Zylindern. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 11. April 1933) 164

L. S. Ornstein, H. Lindeman und **J. Oldeman,** Die Anregungsfunktion der Quecksilberresonanzlinie 2537. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Reichs-Universität Utrecht.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 10. April 1933) 171

L. S. Ornstein und **H. C. Burger,** Intensitätsverhältnis von Balmer- und Paschenlinien. II. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) (Eingegangen am 15. April 1933) 177

R. Deaglio, Photoelektrischer Effekt bei Monokristallen von Cuprit. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 10. April 1933) 179

Erich Rothe, Zur Theorie des Skineffekts. (Eingegangen am 10. April 1933) 184

Bodo v. Borries und **Ernst Ruska,** Die Abbildung durchstrahlter Folien im Elektronenmikroskop. (Aus dem Hochspannungsinstitut Neubabelsberg der Technischen Hochschule Berlin.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 7. April 1933) 187

Ernst Lenz, Analyse der Absorptionskurve der Ultrastrahlung. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 6. April 1933) 194

B. Gross, Zur Absorption der Ultrastrahlung. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 6. April 1933) 214

Hannes Alfvén, Untersuchungen über Barkhausen-Kurz-Schwingungen. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 6. April 1933) 222

G. Wolfsohn, Untersuchungen über die Dispersion von Gasen und Dämpfen und ihre Darstellung durch die Dispersionstheorie. IV. Dispersion von Quecksilberdampf zwischen 2800 und 1890 Å und Lebensdauer des Hg $7p\,^1P_1$-Zustandes. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Februar 1933) 234

G. Mönch, Zur Theorie der Thermospannungen zwischen Halbleiter und Metall auf Grund der Fermischen Statistik. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 30. März 1933) 247

E. Wigner, Über die Streuung von Neutronen an Protonen. (Eingegangen am 17. März 1933) 253

Seite

H. C. Brinkman, Über die gestrichenen Terme der Erdalkalispektren. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 19. April 1933) 259

Kurt Sitte, Bemerkungen zu der Arbeit von M. Satô: „Über den Einfluß der Wärmeströmung auf die Brownsche Bewegung. I." (Aus dem Physikalischen Institut der Deutschen Universität in Prag). (Eingegangen am 19. April 1933) 266

H. Schüler und **H. Westmeyer,** Über einige Arbeiten, die Hyperfeinstrukturen betreffen. (Mitteilung aus dem Astrophysikalischen Observatorium, Potsdam.) (Eingegangen am 23. April 1933) 270

B. Venkatesachar, Bemerkungen zu der Arbeit von H. Schüler und H. Westmeyer. (Eingegangen am 20. Mai 1933) 275

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 20. Juni 1933.

O. Scherzer, Zum relativistischen Zweikörperproblem. (Eingegangen am 4. April 1933) 277

K. Nikolsky, Zur Theorie der Spinoren. (Eingegangen am 27. März 1933) . . 284

Alfred Coehn und **Kurt Sperling,** Über die Beteiligung von Protonen an der Elektrizitätsleitung in Metallen. III. Die photographische Platte als Indikator. Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 1. April 1933) 291

Adolf Smekal, Zum Problem der Kristallfestigkeit. (Eingegangen am 6. April 1933) 313

Wilhelm Burgsmüller, Einfluß von Fremdzusätzen auf die Tieftemperatur-Zugfestigkeit synthetischer Steinsalzkristalle. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. April 1933) 317

K. Steiner und **W. Burgsmüller,** Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium XXI. Zerreißfestigkeit von Steinsalz bei 4,2° abs. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt und dem Institut für theoretische Physik der Universität Halle a. d. S.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. Mai 1933) 321

O. Haxel, Protonenemission von Aluminium, angeregt durch α-Strahlen von Radium C und Thor C. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 15. April 1933) 323

Raschco Zaycoff, Zur Erweiterung der Wellenmechanik. (Eingegangen am 21. April 1933) 338

E. Wilhelmy, Über die Ionisierung von Edelgasen durch Röntgenstrahlen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 21. April 1933) 341

Georg Rumer, Nichtkanonische Transformationen und das elektromagnetische Feld. (Eingegangen am 24. April 1933) 351

Nils Ryde, Über den Starkeffekt im Kryptonspektrum. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 24. April 1933) 354

Seite

S. Valentiner und **G. Becker,** Untersuchungen an Heuslerschen Legierungen. Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 24. April 1933) 371

Ebbe Rasmussen, Über das Funkenspektrum des Bariums. (Eingegangen am 24. April 1933) 404

Mizuho Satô, Über den Einfluß der Wärmeströmung auf die Brownsche Bewegung. II. (Eingegangen am 2. Februar 1933) 412

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 28. Juni 1933.

Hans Kopfermann, Hyperfeinstruktur und Kernmomente des Rubidiums. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 11. April 1933) 417

K. Lion, Die Erregung von Röntgenstrahlen durch Stoß positiver Ionen hoher Geschwindigkeit. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 22. April 1933) 431

K. Lion, Dopplereffekt in Wasserstoff bei hohen Spannungen. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 22. April 1933) 442

H. A. Stuart und **H. Volkmann,** Elektrischer Kerreffekt und Assoziation in Flüssigkeiten. I. Der Kerreffekt in Flüssigkeiten und Lösungen und seine Temperaturabhängigkeit. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. April 1933) 444

H. A. Stuart und **H. Volkmann,** Elektrischer Kerreffekt und Assoziation in Flüssigkeiten. II. Über den Ordnungszustand in Flüssigkeiten und dessen Einfluß auf die Molekularrefraktion, die Molekularpolarisation, den Depolarisationsgrad bei der molaren Lichtzerstreuung und den Kerreffekt. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. April 1933) 461

H. Juretzek und **F. Sauerwald,** Über Versuche zur Begriffsfestsetzung der Dauerstandfestigkeit. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Mai 1933) 483

E. Ruska, Die elektronenmikroskopische Abbildung elektronenbestrahlter Oberflächen. (Aus dem Hochspannungsinstitut Neubabelsberg der Technischen Hochschule Berlin.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Mai 1933) 492

Guido Beck, Hat das negative Energiespektrum einen Einfluß auf Kernphänomene? Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Mai 1933) 498

E. Alexander, Ein Hochvakuumspektrograph für chemische Analyse mit Röntgenstrahlen. (Beitrag zur Rinnefestschrift.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 28. April 1933) 512

J. H. de Boer und **W. de Groot,** Die Lage der Absorptionsbanden verfärbter Alkalihalogenidkristalle. [Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Holland).] Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Mai 1933) 517

Seite

J. H. de Boer und **M. C. Teves,** Thermische und photoelektrische Emission von Cäsium-Cäsiumoxydkathoden und deren Beeinflussung durch Einbau von Cäsiumatomen in das Dielektrikum. [Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Holland).] Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Mai 1933) 521

St. Rozental, Die tiefsten angeregten Terme von Neon nach der Slaterschen Methode. (Eingegangen am 6. März 1933) 534

B. Bružs, Zur Theorie der Wärmeleitung. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 28. April 1933) 543

E. Orowan, Berichtigungen und Zusätze zu der Arbeit: „Die Zugfestigkeit von Glimmer und das Problem der technischen Festigkeit" 554

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 6. Juli 1933.

Walter Henneberg, Zur Streuung von Elektronen an schweren Atomen. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 16. März 1933) 555

Wilhelm Voss, Bedingungen für das Auftreten des Ramsauereffektes. Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 24. März 1933) 581

Edel-Agathe Neumann, Magnetische Hysteresis bei Wechselstrommagnetisierung. (Aus dem Forschungsinstitut der AEG.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Mai 1933) 619

Erich Hückel, Die freien Radikale der organischen Chemie. Quantentheoretische Beiträge zum Problem der aromatischen und ungesättigten Verbindungen. IV. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Mai 1933) 632

Ingo Ebeling, Metallreflexion IV. Elektrische Wellen in der Kurve. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Mai 1933) 669

Ernst Ruska, Zur Fokussierbarkeit von Kathodenstrahlbündeln großer Ausgangsquerschnitte. (Mitteilung aus dem Hochspannungsinstitut Neubabelsberg der Technischen Hochschule Berlin.) Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Mai 1933) 684

E. Hess, Eine neue Kompensationsmethode zur genauen Messung höherer Spannungen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Mai 1933) . . . 698

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 8. Juli 1933.

A. Becker, Zur Kenntnis der Radiumlösungen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. April 1933) 701

R. Schmid, Über die Struktur und den Zeemaneffekt des CO_2-Emission-Dublettbandes bei 2900 Å. (Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Budapest.) Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 8. April 1933) 711

Seite

Egil A. Hylleraas, Wellenmechanische Berechnung der Rydbergkorrektion der Heliumterme. (Publikasjoner fra Chr. Michelsens Institutt No. 27.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 26. April 1933) 739

W. Lotmar, Über die Fluoreszenz von Schwefeldioxyd. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Mai 1933) 765

G. R. Wait, Weitere Bemerkungen über das Nicht-Vorhandensein einer Permeabilitätsanomalie des Eisens innerhalb des Wellenlängengebietes von 84 bis 1300 m. (Eingegangen am 25. März 1933) 786

Richard Seiler, Quantitative Bestimmung der Anregungsfunktion einiger Terme des Quecksilberatoms. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Mai 1933) 789

Friedrich Wilhelm Beyer, Photographisch-photometrische Methode zur Messung der Absorption von Lösungen im Sichtbaren. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Mai 1933) 806

J. J. Sämmer, Über den Gasdurchbruch bei Normaldruck. (Mitteilung aus dem Elektrophysikalischen Laboratorium des Elektrotechnischen Instituts der Technischen Hochschule München.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Mai 1933) 814

U. Dehlinger, Über Umwandlungen von festen Metallphasen. V. Berechnung kinetischer Kurven im System Au—Cu. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Mai 1933) 832

Autorenregister. 843

(Mitteilungen aus dem Rostocker Physikalischen Institut.)

Untersuchung der Ultrastrahlung in der Wilsonkammer.

Von **Paul Kunze** in Rostock.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 24. März 1933.)

In der vorliegenden Arbeit wird die Diskussion der früher gewonnenen Aufnahmen von Ultraspuren fortgesetzt. Der erste Teil bringt die Richtungsverteilung der Ultraspuren am Erdboden. Im zweiten Teil werden die erhaltenen Doppelspuren besprochen und eine Einteilung in mehrere Klassen vorgeschlagen. Zugleich werden die Verhältnisse beim relativistischen Zweierstoß rechnerisch durchdiskutiert. Im dritten Teil wird die spezifische Ionisation an Hand von Tropfenzählung behandelt.

Die ersten Wilsonaufnahmen von Ultraspuren (natürlich ohne sie als solche zu erkennen) hat wahrscheinlich schon Wilson[1]) selbst kurz nach 1911 erhalten, als Hess und Kolhörster eben durch ihre Messungen den außerterrestrischen Ursprung der Ultrastrahlen sicherstellten. Skobelzyn[2]) war der erste, der die Aufmerksamkeit auf die Unkrümmbarkeit dieser Spuren in einem Magnetfeld von 1000 Gauß hinlenkte, entsprechend Elektronenenergien größer als $20 \cdot 10^6$ Volt. Die interessante Frage nach diesen unbekannten Ultrastrahlenergien wurde dann mit derselben Methodik (Wilsonkammer im Magnetfeld) in letzter Zeit von Anderson[3]), von Blackett und Occhialini[4]) sowie von mir behandelt.

Der vorliegenden Veröffentlichung liegen die Ergebnisse zugrunde, welche im vorigen Sommer in der Gleichstromzentrale des Rostocker Elektrizitätswerkes mit der Wilsonkammer gewonnen wurden. Die Kammer von 164 mm Durchmesser und 42 mm Höhe befand sich in einer horizontalen eisenlosen Stromspule von 1100 kg Kupfergewicht. Die Spule ergab mit 1000 Amp. und 500 Volt 18400 Gauß. Bei der großen Schärfe der erhaltenen Spurbilder waren Elektronenenergien von mehr als 10^9 Volt noch bestimmbar; *die Grenze der Meßgenauigkeit*[5]) *lag etwa bei* 10^{10} *Volt*, also um eine

[1]) C. T. R. Wilson, Jahrb. d. Radioaktivität und Elektronik **10**, 34, 1913. vgl. dort S. 45, sowie Fig. 12 und 13. Ferner Proc. Roy. Soc. London (A) **104**, 192, 1923, Fig. 1 und 6.

[2]) D. Skobelzyn, ZS. f. Phys. **28**, 278, 1924; **54**, 686, 1929.

[3]) C. D. Anderson, Phys. Rev. **41**, 405, 1932.

[4]) P. M. S. Blackett u. G. Occhialini, Nature **130**, 363, 1932.

[5]) Verschiedentlich sind mir gesprächsweise Bedenken geäußert worden, ob sich so eine Meßgenauigkeit mit der Wilsonkammer erzielen läßt. Auf diese Bedenken wird vielleicht in einer späteren Veröffentlichung eingegangen werden; dort sollen die technischen Einzelheiten der Spule, der Wilsonkammer und des Ausmeßverfahrens besprochen werden.

Größenordnung höher als bei Anderson; die Energie der Protonenzerstrahlung (10^9 Volt) wurde damit wesentlich überschritten.

Die Energien der positiven Partikeln wurden bestimmt unter der Annahme, daß es sich hierbei um Protonen handelt. Nach neueren Untersuchungen von Anderson[1]), sowie Blackett und Occhialini[2]) kommen auch noch positive Elektronen neben den Protonen vor, so daß die Energien mancher positiver Partikeln entsprechend höher anzusetzen wären. Bei sehr großen Energien ist die dadurch eintretende Änderung gering.

Die Ergebnisse der Arbeit lassen sich nach vier Gesichtspunkten diskutieren: 1. Ladung und Energieverteilung der Partikeln, 2. Richtungsverteilung der Spuren, 3. Diskussion der Doppelspuren, 4. spezifische Ionisation.

Der erste dieser Punkte wurde bereits in einer vorläufigen[3]) und einer ausführlichen[4]) Mitteilung besprochen. Die jetzige Veröffentlichung bringt zum Abschluß die Ergebnisse der drei weiteren Punkte und zerfällt darum in drei entsprechende Abschnitte.

1. Richtungsverteilung der Ultraspuren.

Die vorliegenden Ergebnisse beziehen sich auf die Anfangsrichtung der Spuren, soweit sich diese feststellen läßt. Stark gekrümmte Spuren mit unsicherer Anfangsrichtung sind also fortgelassen. Dies bedeutet, daß Elektronen unter 100 Millionen und Protonen unter 10 Millionen Volt unberücksichtigt bleiben, so daß von den 90 Spuren 76 für die Richtungsausmessung brauchbar sind. Die horizontal liegende Achse der Kammer war wegen der Platzverhältnisse (Umpolungsgefahr für die nebenan befindlichen Umformer) ostwestlich orientiert, so daß die Spuren auf *eine nordsüdliche Vertikalebene projiziert* erscheinen. Eine allenfalsige Ost-West-Asymmetrie der Bahnrichtungen infolge des Erdfeldes entzieht sich also der Beobachtung. Die Maschinenhalle der Gleichstromzentrale, in welcher die Kammer stand, besaß ein dünnes Holzdach und niedrige dünne Seitenmauern, so daß nur eine kleine Abschirmung durch das Gebäude vorlag. Außerdem besaß die Spule einen breiten zentralen Luftspalt; *der Zutritt der Strahlen war also nicht behindert.*

Die Auszählung der Spurrichtungen kann erfolgen für alle brauchbaren Spuren, oder nur für diejenigen oberhalb 500 Millionen Volt, oder getrennt

---

[1]) C. D. Anderson, Science **76**, 238, 1932; Phys. Rev. **43**, 491, 1933.
[2]) P. Blackett u. G. Occhialini, Proc. Roy. Soc. London (A) **139**, 699, 1933.
[3]) P. Kunze, ZS. f. Phys. **79**, 203, 1932.
[4]) P. Kunze, ebenda **80**, 559, 1933.

für positive und negative Partikeln. Wegen der geringen Zahl der Spuren ist die Streuung der Ergebnisse für die einzelnen Gruppen groß, und markante Unterschiede nicht sicher erkennbar. Wir beschränken und deshalb auf die Richtungsverteilung *aller* Spuren, ohne Rücksicht auf Ladungsvorzeichen oder Energie.

Die Winkelverteilung der Spuren, projiziert auf die nordsüdliche Vertikalebene, ergibt sich aus der Bestimmung der Spurenzahl in den einzelnen sich überlappenden Winkelintervallen. Fig. 1 gibt das Resultat

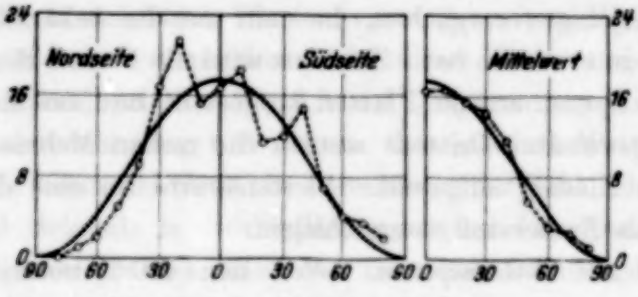


Fig. 1.
Richtungsverteilung der Spuren, projiziert auf nordsüdliche Vertikalebene.
-------- Meßwerte. ——— $\sin^2$-Kurve als Vergleichskurve.

der Auszählung. Die Ordinaten sind die Spurzahlen pro Intervall in willkürlichem Maßstab, bei den Zahlen der Abszisse bedeutet 0^0 die Vertikalrichtung. Die ausgezogene Linie gibt zum Vergleich eine auf gleichen Flächeninhalt normierte $\sin^2$-Kurve wieder. Man sieht, *daß die Spuren sich über den ganzen Winkelbereich verteilen, aber bevorzugt von oben einfallen.* Das Ergebnis von Skobelzyn[1]), welcher in allen Richtungen konstante Spurdichte fand, scheint sich also nicht zu bestätigen. Dagegen steht vorliegender Befund in guter Übereinstimmung mit Anderson (a. a. O.). Zählt man die Werte der beiden Figurenhälften zusammen, so ergibt sich das Bild auf der rechten Seite der Fig. 1. Man sieht hier, daß die Meßwerte von der $\sin^2$-Kurve in der Weise systematisch abzuweichen scheinen, daß die Flanken übersteilt sind; diese Abweichungen liegen allerdings innerhalb der Fehlergrenzen.

Im großen und ganzen entspricht der Befund den Erwartungen, die man bei einer Strahlung haben wird, welche den Weltraum isotrop erfüllt und unter Bildung von Sekundärpartikeln in die Atmosphäre eindringt. Die Absorptionsprozesse führen zur Bevorzugung der Vertikalrichtung, die Auslösung von Sekundärpartikeln wirkt dem entgegen. Die Mehrzahl der in Meereshöhe beobachteten Spuren dürfte sekundären Ursprungs

[1]) D. Skobelzyn, C. R. **194**. 118, 1932.

sein, und man könnte danach eine viel gleichmäßigere Winkelverteilung als die vorliegende erwarten. Tatsächlich bevorzugen aber die Sekundärpartikeln aus Impulsgründen die Richtung der Primärstrahlen, so daß die Dichte der Sekundärstrahlen nach der Vertikalen zu stark erhöht ist. So kommt die vorliegende Verteilung zustande.

2. Die Mehrfachspuren.

Im vorliegenden Abschnitt wird zunächst die beobachtete Zahl der Spuren mit derjenigen verglichen, die man aus der bekannten Intensität in Meereshöhe zu erwarten hat. Zweitens wird die Formel der statistischen Verteilung der Spuren auf die Platten aufgestellt und auf die beobachtete Verteilung angewandt. Drittens werden die reellen Mehrfachspuren diskutiert und in Klassen aufgeteilt. Viertens wird für eine dieser Klassen die Deutung als Zweierstoß vorgeschlagen.

Häufigkeit der Wilsonspuren. Von den 400 Wilsonaufnahmen fiel ein Teil durch apparative Störungen aus, so daß 324 Platten als „spurbereit" übrigblieben. Auf diesen Platten zeigten sich insgesamt 90 Ultraspuren, wobei alle, auch die kurzen und in ihrer Krümmung nicht ausmeßbaren, mitgezählt sind. Nachfolgend wird gezeigt, daß diese *Spurzahl ungefähr der theoretischen Erwartung entspricht.*

Wir berechnen zunächst die Zahl der pro Sekunde in die Wilsonkammer eintretenden Bahnspuren, wenn, gemittelt über alle Orientierungen der Flächeneinheit im Raum, im Durchschnitt N Spuren pro Quadratzentimeter und Minute einfallen. Gegeben sei ein an sich beliebig gestaltetes Volumen V cm³ mit der von Einbeulungen freien Oberfläche F cm². Dann wird diese Oberfläche NF-mal pro Minute oder $NF/60$-mal pro Sekunde von Ultrapartikeln „durchlöchert" werden. Da jede das Volumen durchsetzende Ultrapartikel eine Einschuß- und eine Ausschußstelle hat, *wird das Volumen also* $NF/120$*-mal pro Sekunde von Ultraspuren durchsetzt werden.*

Der Wert von N hängt stark von der Umgebung ab, gewöhnlich sind die Registrierinstrumente mehr oder weniger gepanzert. Bothe und Kolhörster[1]) finden mit dem Zählrohr bei oben offenem Panzer 0,6 Teilchen pro Minute und horizontalem Quadratzentimeter, wobei nach Jakobsen[2]) zu bedenken ist, daß das Zählrohr oft nur einen Prozentsatz der Spuren, die Wilsonkammer aber alle Spuren zählt. Skobelzin[3]) findet in der

[1]) W. Bothe u. W. Kolhörster, ZS. f. Phys. **56**, 751, 1929.
[2]) I. C. Jakobsen, Nature **130**, 581, 1932.
[3]) D. Skobelzyn, ZS. f. Phys. **54**, 686, 1929.

Wilsonkammer in einem massiven Gebäude ungefähr doppelt so viel. Da unsere unabgeschirmte Wilsonkammer wegen des Luftspaltes in der Spulenmitte und wegen des Holzdaches der Maschinenhalle so gut wie im Freien stand, rechnen wir im Durchschnitt mit $N = 1$ pro Quadratzentimeter und Minute. Bei $F = 610\,\text{cm}^2$ Oberfläche meiner Wilsonkammer erwarten wir also theoretisch $n = \frac{1 \times 610}{120} = 5{,}1$ *Spuren pro Sekunde* in der Kammer.

Die Bereitschaftszeit meiner Kammer betrug andererseits etwa $^1/_{20}$ sec, so daß die 324 brauchbaren Platten einer gesamten Beobachtungszeit von $324/20 = 16{,}2$ sec entsprechen. In dieser Zeit wurden 90 Spuren beobachtet, entsprechend $n = 90/16{,}2 = 5^1/_2$ *Spuren pro Sekunde experimentell*, in Übereinstimmung mit obigem theoretischen Wert.

Eine andere Kontrolle bietet die Berechnung der Zahl J der pro Kubikzentimeter und Sekunde in Normalluft erzeugten Ionenpaare. Rechnen wir mit fünf Spuren pro Sekunde, einer mittleren Bahnlänge von 6 cm in meiner Kammer, sowie mit durchschnittlich 50 Ionenpaaren pro Zentimeter, so erhalten wir $5 \cdot 6 \cdot 50 = 1500$ Ionenpaare pro Sekunde in der Kammer von $825\,\text{cm}^3$ nutzbarem Volumen, gleich $J = 1500/825 = 1{,}8$ *Ionenpaare pro Kubikzentimeter und Sekunde*. Dies entspricht aber gerade dem Wert der Ionisation in Luft von Meereshöhe, so daß auch in dieser Hinsicht die beobachtete Spurzahl gerechtfertigt erscheint.

Übrigens pflegt die beobachtete Spurzahl um so größer zu sein, je besser die Wilsonapparatur funktioniert. Aus diesem Grunde haben die Spurzahlen pro Platte in der Literatur der letzten Jahre dauernd zugenommen. Die letzten Beobachtungen von Skobelzyn[1]) mit 147 Spuren pro 1219 Platten stimmen ausgezeichnet mit obiger Berechnungsmethode überein, wenn man die Bereitschaftszeit seiner Kammer mit 0,03 sec ansetzt. Dieser gegenüber meiner Kammer kleinere Wert kann aber wohl stimmen, denn seine Kammer hatte nur 15 mm Höhe gegenüber 42 mm bei meiner.

Die Spurhäufigkeit bei Anderson (a. a. O., 62 Spuren auf 3000 Platten) läßt sich hier nicht zum Vergleich heranziehen, da Anderson offenbar nur einen kleinen Teil seiner Spuren zur Diskussion benutzt.

Statistik der Mehrfachspuren. Gemäß dem vorhergehenden haben wir $S = 90$ Spuren, die sich auf $P = 324$ Platten verteilen. Bei einer Diskussion der Mehrfachspuren haben wir zunächst die Frage zu lösen, wie sich

[1]) D. Skobelzyn, C. R. **194**, 118, 1932; **195**, 315, 1932; vgl. nachfolgende Tabelle 2.

die S Spuren auf die P Platten verteilen für den Fall, daß die Spuren statistisch voneinander unabhängig sind. Die Zahl aller möglichen Verteilungen gleicher a priori-Wahrscheinlichkeit beträgt P^S. Wenn wir nach der statistischen Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer x-fachen Spur ($x = 0, 1, 2, 3, \ldots$) fragen, so wird die Zahl der „günstigen" Fälle für das Auftreten einer x-fach-Spur auf einer der P Platten gleich $\binom{S}{x}(P-1)^{S-x}$ sein. Die gesuchte Wahrscheinlichkeit also für das Auftreten einer statistisch bedingten x-fach-Spur („Zufallskoinzidenz")

$$W_x = \frac{\binom{S}{x}(P-1)^{S-x}}{P^S}.$$

Die durchschnittliche Zahl P_x der Platten mit einer zufälligen x-fach-Spur bei insgesamt P Platten beträgt also

$$P_x = \frac{\binom{S}{x}(P-1)^{S-x}}{P^{S-1}}. \tag{1}$$

Da in praxi P und S große Zahlen sind, x dagegen dicht bei 1 liegt, erhalten wir nach einer Umformung als Näherung

$$P_x \approx \frac{P+x-S}{x!}\left(\frac{S}{P}\right)^x. \tag{2}$$

Erst wenn die Zahl der beobachteten Mehrfachspuren die theoretische Erwartung dieser Statistik überschreitet, wird man annehmen können, daß die Spuren nicht, wie angenommen, statistisch voneinander unabhängig sind, sondern daß unter Umständen eine kausale Verknüpfung zwischen gleichzeitigen Spuren vorliegt. Vorliegende Formel ist deshalb von Wert, weil sie *vor einer übereilten Ausdeutung von Mehrfachspuren als reelle Doppelspuren usw. bewahrt.*

Tatsächlich ist auch die Hälfte meiner Mehrfachspuren im obigen Sinne als Zufallskoinzidenz aufzufassen. Diesen Sachverhalt zeigt die nachfolgende Tabelle 1, in welcher die tatsächlich beobachtete Verteilung der $S = 90$ Spuren mit der nach oben statistisch erwarteten verglichen ist. Die erste Spalte gibt die Zahl der Spuren pro Platte, die zweite gibt die beobachteten Plattenzahlen, die dritte und vierte die nach Gleichung (2) (Näherung) und (1) (exakt) berechneten. Man sieht, daß die Näherungsgleichung genügt, solange man sich vorwiegend nur für die Mehrfachspuren, also für $x = 2, 3, \ldots$ interessiert, und keine allzu großen Ansprüche an die Genauigkeit stellt.

Tabelle 1.

Verteilung der 90 Spuren auf die 324 Platten.

x	P_x beobachtet	P_x berechnet	
		nach Näherungsgleichung (2)	exakt nach Gleichung (1)
0	249	234,0	245,31
1	61	65,3	68,35
2	13	9,1	9,42
3	1	0,8	0,86
Summe	324	309,2 [1])	323,94

Man sieht, daß die beobachtete Spurverteilung im allgemeinen der rechnerischen Erwartung entspricht, lediglich bei den Doppelspuren mit $x = 2$ ist die beobachtete Zahl merklich größer als die berechnete. Diesem Befund entspricht die bekannte Beobachtung von Skobelzyn[2]), daß bei den Ultrastrahlen kausal bedingte Doppelspuren auftreten. Dagegen ist eine kausale Verknüpftheit bei der einen beobachteten Dreifachspur nicht notwendigerweise zu erwarten, da eine dreifache Zufallskoinzidenz gar nicht so unwahrscheinlich ist. Tatsächlich wird auch die nachfolgende Diskussion der Mehrfachspuren ergeben, daß einige der Doppelspuren reell sind, aber nicht die Dreifachspur.

Wenn wir dieselbe Betrachtungsweise auf die schon erwähnte *zweite Aufnahmeserie von Skobelzyn*[3]) anwenden, erhalten wir die Zahlen von Tabelle 2. Die erste Spalte gibt wieder die Zahl der Spuren pro Platte, die zweite die beobachtete Plattenzahl, die dritte die auf Grund der Näherungsformel (2) berechnete.

Tabelle 2.

Verteilung der 147 Spuren bei Skobelzyn[3]) auf die 1219 Platten.

x	P_x beobachtet	P_x berechnet
0	1100	1072
1	100	129,5
2	11	7,7
3	7	0,3
4	1	0,01
Summe	1219	1209,5 [4])

[1]) Dieser Wert ist also wegen der benutzten Näherung erheblich zu klein, man sollte fast 324 erhalten.

[2]) D. Skobelzyn, ZS. f. Phys. **54**, 686, 1929.

[3]) D. Skobelzyn, C. R. **195**, 315, 1932.

[4]) Dieser Wert ist wegen der benutzten Näherung erheblich zu klein, man sollte fast 1219 erhalten.

Ein Vergleich zwischen den beobachteten und berechneten Mehrfachspuren ist hier bei Skobelzyn nicht ohne weiteres durchzuführen, da wir nicht wissen, ob die angegebenen Zahlen der Mehrfachspuren für alle oder nur für die reellen gelten sollen. Nach Aussage der Tabelle muß jedenfalls auf den Platten eine ganze Anzahl nichtreeller Doppelspuren vorgekommen sein, da die statistische Erwartung hierfür acht beträgt. Auffällig ist weiterhin die bei der Kleinheit seiner Kammer relativ große Zahl von Dreifachspuren, welche derjenigen der Zweifachspuren nahekommt und die Zahl der Zufallskoinzidenzen bei weitem übertrifft. Die oben abgeleitete Verteilungsformel ist also auch hier sehr nützlich. Eine Diskussion der Beobachtungen Andersons (a. a. O.) ist hier nicht möglich, weil die entsprechenden Unterlagen nicht angegeben sind.

Diskussion der Mehrfachspuren. Laut Tabelle 1 erhielten wir 13 Doppel- und 1 Dreifachspur, von denen ein Teil durch Zufall entstanden sein muß. Die Betrachtung der Platten bestätigt diese Erwartung durchaus: Bei einem Teil der Mehrfachspuren liegen die Komponenten windschief[1]) zueinander oder sind nicht exakt gleichzeitig, und darum als Zufallskoinzidenz anzusprechen: bei einem anderen Teil ist ein reeller Konvergenzpunkt gleichzeitiger Komponenten vorhanden, so daß hier mit sehr großer Wahrscheinlichkeit echte Mehrfachspuren vorliegen.

Fig. 2.
Nichtreelle Doppelspur mit scheinbar unten liegendem Konvergenzpunkt.
2-fache Vergrößerung.

Das Ergebnis der Betrachtung ist, daß die Dreifachspur sowie sechs der Doppelspuren Zufallskoinzidenzen sind. Ein sehr scharfes Kriterium für die Realität einer Mehrfachspur gibt die Definiertheit der Komponenten: *Bei einer reellen, also gleichzeitigen Mehrfachspur müssen die Komponenten exakt gleiche Schärfe besitzen.* Aus diesem Grunde ist die in Fig. 2 gezeigte

[1]) Nach den Regeln der darstellenden Geometrie aus der Spurprojektion konstruierbar.

Doppelspur, trotz ihres — unten liegenden — gemeinsamen Schnittpunktes der Komponenten als nicht reell gezählt, denn die kräftige Komponente zeigt auseinanderdiffundierte Ionen, ist also etwa $^1/_{100}$ sec [siehe später Gleichung (13)] vor der schwachen scharfen Komponente entstanden.

Es verbleiben somit sieben Doppelspuren als reell. Wenn auch dieses Material sehr klein ist, so kann man doch versuchen, die vorliegenden

Fig. 3.
Auslösung von Sekundärelektronen an der Glasplatte. $7^1/_2$-fache Vergrößerung. Striche = mm auf der Platte.

Fig. 4.
Kernexplosion im Aluminium des Kolbens. 8-fache Vergrößerung. Striche = mm auf der Platte.

Doppelspuren in drei Klassen einzuteilen. In den nachfolgenden Figuren wird von jeder Klasse ein typischer Vertreter gezeigt.

Erster Typ. Auslösung von Sekundärelektronen an festen Wänden. Dieser Spurtyp wurde zweimal beobachtet; Fig. 3 zeigt den einen der Fälle, wo die Ultrapartikel beim Durchtritt durch die Glasplatte ein (mit Reflexion an der Glasplatte) oder gar zwei Sekundärelektronen auslöst. Der andere Fall ist dem hier gezeigten sehr ähnlich; die Energie des ausgelösten Sekundärelektrons liegt in beiden Fällen bei 3 bis 500000 Volt. Die Sekundärelek-

tronen werden hier durch das Feld zu einem kleinen Kreis aufgewickelt; ohne Feld würde das Sekundärelektron in Normalluft eine lange Spur ergeben, also eine regelrechte Doppelspur bilden. Das Charakteristische an beiden Fällen ist erstens die Entstehung der Doppelspur an der festen Wand, zweitens die Tatsache, daß die Energie der sekundären Komponente um einige Größenordnungen kleiner als die der primären ist.

Zweiter Typ. Kernexplosion (?). Einen Vertreter dieses Typs, von dem gleichfalls zwei Fälle erhalten wurden, zeigt Fig. 4. Wir sehen hier zwei oder sogar drei Spuren, welche ihrem Aussehen nach exakt gleichzeitig entstanden sind, und offenbar zusammengehören. Die obere Komponente

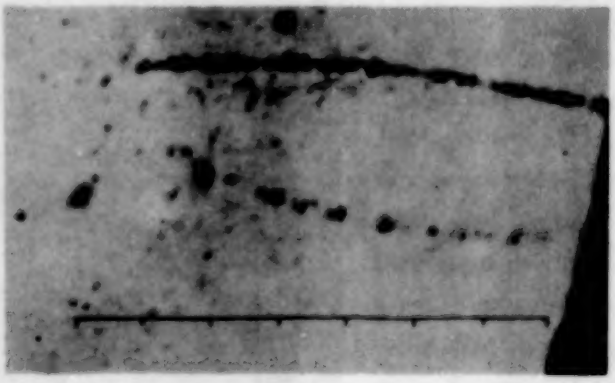


Fig. 5.
Doppelspur als Resultat einer vermutlichen Kernexplosion. 7-fache Vergrößerung. Untere Spur = Elektron von 37 000 000 V. Natur der oberen positiven Korpuskel nicht sicher bekannt.

ist ein Elektron von etwa 7 Millionen Volt, die Krümmung der zweiten und eventuellen dritten Komponente ist nicht viel kleiner.

Die andere Doppelspur des gleichen Typus (Fig. 5) zeigt dicht nebeneinander die dünne Spur eines Elektrons von 37 Millionen Volt, und eine wesentlich stärker ionisierende positive Partikel kleinerer Krümmung. Die Natur dieser Partikel ist unbekannt; für ein Proton ionisiert sie wohl zu wenig, und für ein positives Elektron[1]) zu viel. Vorliegende Doppelspur ist vermutlich ein Ausschnitt aus einem „Schauer" von Partikeln, wie sie von Blackett und Occhialini beobachtet wurden, also das Resultat einer Kernexplosion.

Dritter Typ. Zweierstoß zwischen Partikeln gleicher Masse (?). Einen charakteristischen Vertreter dieses Typus, von dem drei Fälle

[1]) Siehe C. D. Anderson, Science **76**, 238, 1932; Phys. Rev. **43**, 491, 1933, sowie Blackett u. Occhialini, a. a. O.

erhalten wurden, zeigt Fig. 6. Diese Art von Doppelspuren mit fast parallelen Komponenten bei größenordnungsmäßig gleicher Energie wurde zuerst von Skobelzyn 1929 (a. a. O.) beobachtet und scheint für die Ultrastrahlen besonders typisch zu sein. Die nach oben gerichtete Divergenz der Doppelspur ist perspektivisch bedingt und nur scheinbar, der gemeinsame Ursprung liegt vermutlich weit oberhalb der Kammer. Die beiden anderen Fälle dieses Spurtyps haben gleichfalls oben liegenden Konvergenzpunkt.

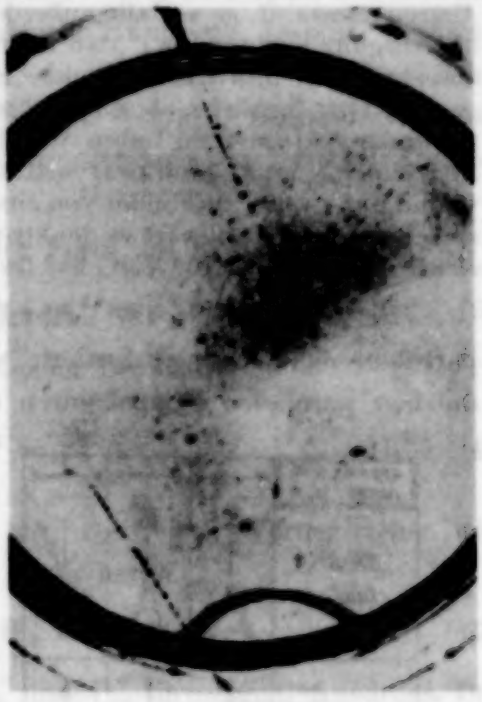


Fig. 6.
Reelle, fast parallele Doppelspur. Divergenz nach oben nur scheinbar, perspektivisch bedingt. 2-fache Vergrößerung.

Man könnte versucht sein, diese Doppelspuren für Teilausschnitte aus einem „Schauer" zu halten; dann wären sie das Resultat einer Kernexplosion und würden mit zum vorhergehenden Spurtyp zu rechnen sein. Blackett und Occhialini (a. a. O.) schätzen aber, daß in ihrer Kammer unter 1200 Einzelspuren nur ein Schauer (mit mehr als 8 Spuren) auftritt. Wegen dieser großen Seltenheit der Schauer scheint es mir nicht ratsam, die relativ häufigen fast parallelen Doppelspuren als Ausschnitte aus einem Schauer zu deuten, vielmehr ist es denkbar, wie nachfolgend gezeigt wird, sie als Ergebnis eines heftigen Zweierstoßes zwischen ungefähr gleichen Massen aufzufassen. Wenn man annimmt, daß die Ultrakorpuskeln neben Protonen aus ungefähr gleich schweren negativen und positiven Elektronen bestehen, so stehen ihnen in den Elektronen der durchquerten Materie tatsächlich passende Stoßpartner in reichlicher Menge zur Verfügung. Eine fast parallele Doppelspur kann also manchmal ein Teilausschnitt aus einem Schauer sein, und somit eine Kernexplosion bedeuten, ich möchte aber vermuten, daß sie in der Regel das Ergebnis eines Zweierstoßes ist. Die nachfolgende relativistische Behandlung des Zweierstoßproblems zeigt wenigstens, daß bei ungefährer Massengleichheit die so entstehenden Doppelspuren den eben besprochenen sehr ähnlich sind.

Es wurde schon betont, daß die Aufteilung der Doppelspuren in drei Klassen bei der Kleinheit des vorliegenden Materials ziemlich unsicher ist. Der Zweierstoß ist zunächst für die fast ruhenden Sekundärelektronen im Gasraum verantwortlich, welche die Wilsonspur bilden. Ferner ist er vermutlich die Ursache für die langsamen Sekundärelektronen an festen Wänden (Typ 1), und schließlich kann er Sekundärspuren von Ultrastrahlgeschwindigkeit erzeugen, wobei die Doppelspuren mit fast parallelen Komponenten (Typ 3) entstehen. Der letztere Typ ist wegen der Größe der Energieübertragung sicher unabhängig vom Aggregatzustand, er umfaßt außerdem einen so weiten Spielraum der Energieübertragung (vgl. später), daß es in Übereinstimmung mit der Beobachtung berechtigt ist, ihm eine besondere Klasse von Doppelspuren zuzuordnen. Dagegen ist es fraglich, ob eine scharfe Abgrenzung gegenüber den langsamen Sekundärelektronen an festen Wänden besteht; die beiden hier vorliegenden Spurbilder (Fig. 3) sind zwar erstaunlich ähnlich, doch ist es gewagt, auf Grund nur zweier Spurbilder von einer besonderen Klasse von Doppelspuren zu sprechen. Immerhin wäre es denkbar, daß die Entstehung langsamer Sekundärelektronen (10^5 bis 10^6 Volt) für feste Substanzen besonders typisch ist.

Der Zweierstoß. Im nachfolgenden wird der Zweierstoß bei Ultrapartikeln rechnerisch diskutiert, wobei sich eine Deutungsmöglichkeit für die fast parallelen Doppelspuren ergeben wird. Der Ausgangspunkt der Rechnung ist die einfache Relativitätsmechanik: das beim Stoß entstehende Bremskontinuum wird vernachlässigt.

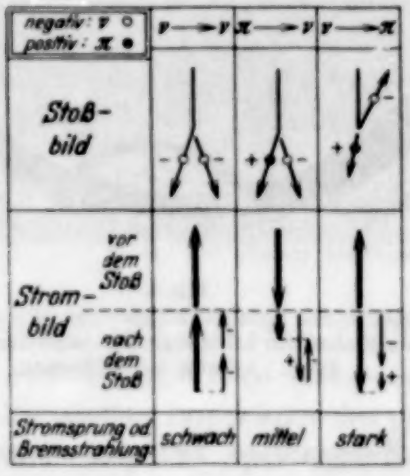


Fig. 7.
Schemabild des Stromsprungs und der Bremsstrahlung beim Zweierstoß Elektron—Elektron, Proton—Elektron, Elektron—Proton.

Fig. 8.
Zweierstoß zwischen Partikeln der Ruhmasse m_1 (primär) und m_2 (sekundär).

Die Folgen dieser Vernachlässigung können wir an Hand der schematischen Fig. 7 qualitativ überschlagen. Bezeichnen wir mit ν bzw. π die negative bzw. positive Partikel, so enthält die Figur zunächst die drei Stoßbilder ν gegen ν (oder π gegen π), π gegen ν, und ν gegen π. Wenn wir ferner bedenken, daß eine positive Partikel einem *gleichlaufenden*, eine negative Partikel einem *entgegenlaufenden* positiven Strom entspricht, so erhalten wir die darunter stehenden Strombilder vor und nach dem Stoß,

deren Sinn wohl klar ist. Der beim Stoß entstehende Stromsprung ist ein Maß für die begleitende Quantenstrahlung. Wir schließen also, daß die *Ausstrahlung beim Stoß $\nu \to \nu$ vernachlässigbar klein ist, daß aber die Feldunstetigkeit beim Stoß $\pi \to \nu$ merklich, beim Stoß $\nu \to \pi$ bedeutend ist.*

Allgemeiner Zweierstoß. Eine Ultrapartikel 1 treffe auf eine ruhende Partikel 2 und teile ihr einen entsprechenden Betrag an Impuls und Energie mit (Fig. 8). Die Größen m, p, W, E, bedeuten Ruhmasse, Impuls, Gesamtenergie, kinetische Energie der Partikel; die Größen nach dem Stoß sind gestrichen. Allgemein gilt hierbei $W = E + mc^2$. Gesucht ist der Gabelungswinkel Θ; die allenfalsige Bindungsenergie der Partikel 2 sowie die Bremsstrahlung wird vernachlässigt.

Wir benutzen den Impulssatz in der Form des Kosinusgesetzes

$$p_1'^2 + 2\,p_1'\,p_2'\cos\Theta + p_2'^2 = p_1^2, \tag{3}$$

und vermittels der invariant relativistischen Beziehung

$$\frac{W^2}{c^2} - m^2 c^2 = p^2 \tag{4}$$

eliminieren wir die Impulse und lösen nach $\cos\Theta$ auf. Ferner ziehen wir den Energiesatz in der nachfolgenden Form heran

$$W_1' = W_1 - E_2', \qquad W_2' = E_2' + m_2 c^2, \tag{5}$$

und eliminieren damit die Größen W_1' und W_2' in obigem Ausdruck für $\cos\Theta$. Wir erhalten somit als Ergebnis des allgemeinen Zweierstoßes den nachfolgenden Ausdruck

$$\cos\Theta = \frac{1 + \dfrac{m_1 c^2 - m_2 c^2}{E_1'}}{\sqrt{\left(1 + \dfrac{2\,m_1 c^2}{E_1'}\right)\left(1 + \dfrac{2\,m_2 c^2}{E_2'}\right)}}. \tag{6}$$

Dieser Ausdruck enthält nur noch „photographierbare" Größen: den Gabelungswinkel Θ, sowie die kinetischen Energien E_1' und E_2' der Komponenten der entstehenden Doppelspur, welche aus der magnetischen Spurkrümmung bestimmbar sind.

Im Falle des Stoßes gleich schwerer Partikeln ($m_1 = m_2$) wird der Ausdruck sehr einfach und führt auf eine Deutungsmöglichkeit der fast parallelen Doppelspuren. Für ungleiche Massen liegen die Verhältnisse komplizierter. Der Wertebereich von $\cos\Theta$ liegt ja zwischen $+1$ und -1 und die daraus resultierende Ungleichung führt zu einer wesentlichen Einschränkung der nach dem Energiesatz möglichen Energieübertragungen.

Stoß gleich schwerer Partikeln. Im Falle der Massengleichheit wird

$$\cos\Theta = \sqrt{\frac{1}{\left(1+2\frac{V_0}{V_1}\right)\left(1+2\frac{V_0}{V_2}\right)}}, \quad V_1+V_2 = E_1 = \text{Primärenergie}, \tag{7}$$

wenn wir unter V_0 die Ruhenergie der Partikeln im Voltmaß, unter V_1 und V_2 die Voltenergien der Doppelspurkomponenten verstehen. Der bezüglich V_1 und V_2 symmetrische Aufbau der Formel deutet an, daß die primäre und sekundäre Partikel nach dem Stoß prinzipiell ununterscheidbar sind. Es ist bekannt, daß diese Ununterscheidbarkeit die Häufigkeit des Prozesses beeinflussen kann, nicht aber das obige Resultat.

Wenn die Energie der einen Komponente, z. B. V_2, klein ist gegenüber der Energie V_1 der anderen Komponente, so gilt für einen Ultrapartikelstoß mit $V_1 \gg V_0$ in guter Näherung

$$\operatorname{tang}\Theta \approx \sqrt{\frac{2V_0}{V_2}}; \tag{8}$$

diese Näherungsformel ergibt sich auch aus der Theorie der Elektronenbremsung von Bohr, vgl. bei Heisenberg[1]); sie gilt hier allgemein für jede Partikel, auch für Protonen.

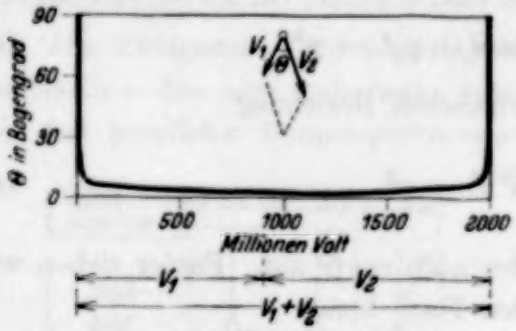


Fig. 9.
Divergenzwinkel Θ einer Doppelspur beim Stoß Elektron gegen Elektron. Primärenergie = 2000 Millionen Volt. V_1 und V_2 die Voltenergie der Komponenten (vgl. Tabelle 3).

Als Beispiel berechnen wir nach Gleichung (7) und (8) den Stoßwinkel Θ für den Fall, daß ein Elektron von 2000 Millionen Volt gegen ein anderes ruhendes stößt, und ihm einen Teil seiner Energie überträgt. Das Ergebnis zeigt Tabelle 3, sowie Fig. 9.

Tabelle 3. Divergenzwinkel Θ einer Doppelspur beim Stoß Elektron gegen Elektron.

Primärenergie $V_1+V_2 = 2 \cdot 10^9$ Volt, V_1 und V_2 die Voltenergie der beiden Komponenten. Elektronenruhenergie $V_0 = 500000$ Volt. (Vgl. Fig. 6 und 9.)

Millionen Volt		Bogengrad Θ
V_1	V_2	
1000	1000	$2^1/_2$
200	1800	$4^1/_4$
50	1950	8
10	1990	$17^1/_2$
3	1997	30
~ 0	~ 2000	90

[1]) W. Heisenberg, Ann. d. Phys. **13**. 430. 1932. Gleichung (7) ebenda.

Das Charakteristische an Tabelle 3 und Fig. 9 ist, daß sich der klassische Divergenzwinkel von 90° beim symmetrischen Stoß ($V_1 = V_2$) im relativistischen Fall sehr stark zusammenschnürt, so daß Θ fast im ganzen Wertebereich[1]) klein bleibt. *Es liegt also nahe, für die fast parallelen Doppelspuren gleicher Massen als Ursache einen solchen Zweierstoß anzunehmen.* Die Massengleichheit braucht dabei nicht exakt erfüllt zu sein; notwendig ist nur, daß die Ruhenergien beider Partikeln gegenüber den kinetischen Energien verschwinden.

Wenn eine Ultrapartikel in einen Kern „einschlägt" und ihn zur Explosion bringt, so zeigen die austretenden Partikeln (vgl. die Aufnahmen von Blackett und Occhialini) häufig eine ganz analoge Zusammenschnürung des Schauers zu einer schmalen Garbe; die Schmalheit dieser Garbe deutet wahrscheinlich an, daß hier dieselbe relativistische Zusammenschnürung vorliegt wie im obigen Falle des Zweierstoßes. Man kann darum vermuten, daß die Ruhmasse der austretenden Partikeln klein sein muß gegen ihre kinetische Masse; diese Feststellung ist ein weiterer Grund für die Auffassung der dortigen Partikeln als positive und negative Elektronen.

3. Spezifische Ionisation.

Je nachdem, ob es sich um eine scharfe oder diffuse Ultraspur handelt, kann man an ihr die primäre oder die totale Ionisation bestimmen. Wir beschränken uns im nachfolgenden auf die scharfen Spuren, und lassen die totale Ionisation außer Betracht.

Die Ultrakorpuskel spaltet längs ihrer Bahn einige der durchquerten Atome in Elektronen und positive Ionen auf (primäre Ionisation); ein Teil dieser Elektronen kann seinerseits wieder ionisieren (sekundäre Ionisation). Die Ultraspur besteht also genau genommen aus einer Serie winziger sekundärer Wilsonspuren, die im Grenzfall nur ein Ionenpaar enthalten, und die nach Gleichung (8) fast senkrecht an die unsichtbare Primärbahn angesetzt sind. Diese Sekundärspuren sind im allgemeinen so kurz, daß sie bei scharfen Spuren auf der Photographie als Lichtpunkt erscheinen. Für ein Elektron der Energie V Volt und der Reichweite R cm in Normalluft gilt empirisch

$$V = a\sqrt{R}, \tag{9}$$

wobei[2]) $a = 21000$. Danach hätte also selbst ein Elektron von 2100 Volt eine Reichweite von nur $^1/_{10}$ mm, so daß seine Wilsonspur punktförmig wirkt. Die scharfe Ultraspur erscheint darum auf der Platte als eine Serie von Lichtpunkten, von denen jeder mindestens *ein* Ionenpaar, häufig aber *mehrere* oder gar viele bedeutet.

---

[1]) Deshalb ist es auch berechtigt, hier von einem besonderen Spurtyp zu reden.

[2]) C. T. R. Wilson, Proc. Roy. Soc. London (A) **104**, 1, 1923; W. Gentner, Ann. d. Phys. **10**, 232, 1931.

Als Beispiel einer solchen scharfen Ultraspur, an der sich die primäre Ionisation auszählen läßt, bringen wir in Fig. 10 einen Ausschnitt aus einer positiven Spur (845 Millionen Volt, falls Proton) in 15facher Vergrößerung der Originalplatte. Daß die Lichtpunkte hier im allgemeinen Ionennester darstellen und nicht bloß Einzelionen, sieht man an ihrer durchschnittlich größeren Helligkeit gegenüber den Tropfen des Störnebels.

Fig. 10.
Beispiel zur Auszählung der primären Ionisation an einer Ultraspur. 15-fache Vergrößerung, der abgebildete Spurteil ist 5 mm lang. Striche = mm auf der Platte; 1 mm auf der Platte = 4,76 mm in der Kammer.

Die Spur ist deshalb für die Reproduktion gewählt worden, weil man an ihr sehen kann, daß bereits die Bestimmung der primären Ionisationen, also die einfache Zählung von Lichtpunkten oder Nestern pro Zentimeter an scharfen Spuren unter Umständen unsicher wird: im oberen Spurteil liegen weit getrennte große Nester, im unteren Spurteil engstehende kleine. Die Zahl der Nester fällt ganz verschieden aus, je nachdem welchen Spurteil man auszählt. Trotzdem glaube ich, daß diese Verschiedenheit nur eine statistische Schwankung darstellt, nicht aber eine Umladungder Ultrakorpuskel (vgl. frühere Arbeit, ZS. f. Phys. **80**, 562, 1933).

Solche scharfe Spuren entstehen bei genügender Übersättigung nur dann, wenn die gebildeten Ionen durch Tropfenbildung sofort fixiert werden, also wenn Ionisation und Kondensation praktisch gleichzeitig erfolgen. Wenn D der Diffusionskoeffizient der Ionen in Luft und x der Diffusionsweg in der Zeit t ist, so gilt

$$\bar{x}^2 = 2\,Dt, \tag{10}$$

wobei für Ionen[1]) größenordnungsmäßig $D \approx 0{,}2$. Aus der Kleinheit der Ionennester bei scharfen Spuren folgt somit, daß zwischen Ionisation und Kondensation weniger als $t = 10^{-4}$ sec liegen.

Durch die Anwesenheit des Magnetfeldes H wird das Aussehen der Spur nicht wesentlich geändert. Für den magnetischen Krümmungsradius r einer Einheitsladung der Ruhenergie V_0 gilt

$$r = \frac{1}{300\,H}\sqrt{V\,(V + 2\,V_0)} \quad \text{also für } V \ll V_0\text{:}\ r \approx \frac{1}{300\,H}\sqrt{2\,V\,V_0}. \tag{11}$$

Zwischen Reichweite und magnetischer Krümmung langsamer Elektronen besteht also nach Formel (9) und (10) die Beziehung $R \sim r^4$, und bei Einsetzen der Zahlenwerte sieht man, daß für Elektronen unter 2000 Volt die Reichweite viel kleiner ist als der Radius. Die von der Ultrapartikel erzeugten Sekundärelektronen werden darum trotz des starken Feldes normalerweise *nicht* zu Spiralen aufgewickelt, die entstehenden Ionennester *nicht* verdichtet, die Ultraspur *nicht* schärfer gegenüber dem Fall ohne Feld.

---

[1]) Falls die Elektronen, ohne sich anzulagern, frei diffundieren, wäre hier für D ein entsprechend größerer Wert einzusetzen.

Durch Auszählung der Nester an scharfen Spuren können wir also die *primäre* Ionisation bestimmen. Da die scharfen Spuren in der expandierten Kammer entstanden sind, rechnen wir diese Zahlen auf Normalluft um durch Multiplikation mit dem Expansionsverhältnis. Ferner bringen wir eine Korrektur an wegen der möglichen gegenseitigen Überdeckung zweier benachbarter Nester.

Die rechnerische Grundlage dafür ist dieselbe wie bei einer früheren Betrachtung[1]), wo die statistische Überdeckung optischer absorbierender Querschnitte behandelt wurde. Das Ergebnis der Rechnung ist: Wenn auf der Platte pro Längeneinheit N Lichtpunkte vom mittleren Durchmesser s gezählt werden, so ist die wirkliche Anzahl der Lichtpunkte gleich $N\frac{Ns}{1-e^{-Ns}}$.

Zur Auswertung wurden acht positive und zwei negative Spuren mit Energien in der Nähe von 10^9 Volt herangezogen. Ein auffälliger Gang mit der Voltgeschwindigkeit ist nicht erkennbar; bemerkenswerterweise fehlt auch ein Einfluß des Ladungsvorzeichens. Die auf Normalluft und Überdeckung korrigierten Werte der Primärionisation (Nester pro Zentimeter) lauten: 21, 21, 20, 17, 16, 19, 24, 18, 20, 17; der Mittelwert ist 19 Nester pro Zentimeter Normalluft.

Bei der Klarheit der zur Auszählung benutzten Spurbilder sollte man meinen, daß die erhaltenen Werte zuverlässig sind. Nach der Theorie von Møller[2]) und Williams[3]) sollten aber Elektronen dieser Geschwindigkeit stärker ionisieren als beobachtet; man wird daher weitere Zählungen unter verbesserten Bedingungen abwarten müssen, bevor man den obigen Absolutwerten trauen kann.

Die Relativwerte der Zahlen sind aber wohl zu einem Vergleich benutzbar, und wir stellen dabei fest, daß der Schwankungsbereich obiger Zahlen nicht größer ist als derjenige einer statistisch definierten Größe vom Mittelwert 19. Da der Einfluß der Masse in diesem Geschwindigkeitsgebiet stark zurücktritt, können wir diese Tatsache zu einer Folgerung über die Ladung der Partikeln benutzen: wir schließen, daß die Ladung bei allen zehn Partikeln gleich groß war, nämlich gleich dem Elementarquant. Ein α-Teilchen z. B. mit seiner doppelten Ladung würde, abgesehen von seiner verschiedenen Masse, viermal so stark ionisieren, also völlig aus dem Rahmen der obigen Zahlen herausfallen. In diesem extremen Geschwindigkeitsgebiet

---

[1]) P. Kunze, Ann. d. Phys. **85**, 1018, 1928.

[2]) Chr. Møller, Ann. d. Phys. **14**, 531, 1932.

[3]) E. J. Williams, Proc. Roy. Soc. London (A) **135**, 108, 1932; E. J. Williams u. F. R. Terroux, ebenda **126**, 289, 1930.

sind offenbar nur einfach geladene elementare Korpuskeln beständig. Diese Tatsache ist wichtig bei der Energiebestimmung aus der magnetischen Spurkrümmung, denn diese beruht ja auf der Annahme, daß es sich um Einheitsladungen handelt.

Zusammenfassung.

Die vorliegende Arbeit enthält weitere Ergebnisse, die sich aus den früher angefertigten Aufnahmen von Ultraspuren in einem Magnetfeld ableiten lassen. — Im ersten Abschnitt wird die auf die Kammerebene projizierte Richtungsverteilung der Ultraspuren bestimmt, welche einer $\sin^2$-Kurve[1]) ähnlich ist. — Im zweiten Abschnitt werden die Doppelspuren besprochen. Zunächst wird die Häufigkeit der Ultraspuren mit anderen Beobachtungen verglichen und daraus die Wahrscheinlichkeit unechter (zufälliger) Mehrfachspuren berechnet. Für die echten Mehrfachspuren werden drei Entstehungsarten vorgeschlagen: Sekundärelektronen an festen Wänden, Kernexplosion, Zweierstoß. Für den letzteren werden die Stoßgleichungen aufgestellt und eingehend diskutiert. Charakteristisch für den Zweierstoß zwischen identischen Teilchen ist, daß die entstehenden Mehrfachspuren fast parallele Komponenten haben, also sehr wenig divergieren. — Im dritten Abschnitt wird an scharfen Spuren die primäre Ionisation ausgezählt. Die bei zehn Korpuskeln von $\sim 10^9$ Volt Geschwindigkeit erhaltenen Werte schwanken statistisch um einen gemeinsamen Mittelwert, woraus der Schluß zu ziehen ist, daß es sich um Einheitsladungen handelt.

Zum Schluß möchte ich, wie in der ersten Veröffentlichung, für die Förderung danken, die mir bei der Ausführung der Arbeit in hohem Maße zuteil wurde: Herrn Prof. Füchtbauer für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die großzügige Unterstützung mit allen Hilfsmitteln des Instituts, Herrn Direktor Pfannkuch der AEG. für die Ausführung der Starkstromspule, den Herren der Rostocker Gleichstromzentrale Direktor Pyritz, Oberingenieur Aeffner und Ingenieur Wickner für die Gastfreundschaft und die Stromlieferung, und schließlich noch der Helmholtzgesellschaft und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Bereitstellung der bedeutenden Mittel, welche die Untersuchung erforderte.

Rostock, Physikalisches Institut, März 1933.

[1]) Die $\sin^2$-Kurve ist hier nur Vergleichskurve ohne spezielle physikalische Bedeutung.

Über Absorptionsmessungen und andere optische Untersuchungen an leuchtenden Stoffen mit Hilfe der Wechsellichtmethode.

Von **F. G. Houtermans** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 6. April 1933.)

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, mit intermittierendem Licht optische Untersuchungen an leuchtenden Stoffen mit der gleichen Wellenlänge vorzunehmen, die von den zu untersuchenden Strahlern selbst emittiert wird. Eine Apparatur für derartige Messungen wird beschrieben und es wird über einige zur Prüfung der Methode unternommene orientierende Messungen berichtet. Ferner wird ein kurzer Überblick über eine Reihe von Problemen gegeben, für deren Studium sich die beschriebene Apparatur als geeignet erweist.

§ 1. Einleitung und Aufgabenstellung. Direkte Absorptionsmessungen wurden bisher fast nur an unangeregten Atomen und Molekülen gemacht. Sie können daher nur dazu dienen, diejenigen Übergänge zu untersuchen, die vom Grundzustand ausgehen. Da andererseits Absorptionsmessungen gegenüber Emissionsmessungen für die Bestimmung von Übergangswahrscheinlichkeiten und dergleichen den Vorteil viel größerer Genauigkeit zeigen, ist es für viele Zwecke wichtig, Absorptionsmessungen auch an Atomen oder Molekülen im angeregten Zustand durchführen zu können. Das gleiche gilt für Moleküle, die im Grundzustand gar nicht existieren oder sehr instabil sind. Hierbei begegnet man aber immer der Schwierigkeit, daß durch die gleichen Vorgänge, die dazu dienen, die Anregungszustände in hinreichender Häufigkeit zu schaffen, im allgemeinen auch eine spontane Emission des gleichen Lichtes verursacht wird, dessen Absorption gemessen werden soll. Insbesondere gilt dies dann, wenn zur Anregung eine elektrische Entladung in dem zu untersuchenden Gas verwendet wird.

Absorption von Anregungszuständen konnte daher bisher nur auf indirektem Wege gemessen werden. Eine Methode beruht darauf, daß die zur Anregung dienende Entladung während der Absorptionsmessung ausgeschaltet und mit einer Anordnung nach dem Prinzip eines Stroboskops nur in den Dunkelzeiten gemessen [K. W. Meissner, H. Dorgelo[1])] wird. Diese Methode ist jedoch nur für sehr langlebige Zustände anwendbar. Eine andere Methode der Absorptionsmessung ist die Umkehrmethode, bei der pyrometrisch die Intensität von Spektrallinien in Abhängigkeit von

[1]) Z. B. K. W. Meissner, Ann. d. Phys. **76**. 124. 1925; H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. **34**. 10. 1925.

der Schichtdicke gemessen wird [H. Kohn[1])]. Doch sind diese Messungen nicht sehr genau und erfordern große spektroskopische Hilfsmittel. Schließlich sind die genannten Probleme auch zugänglich durch interferometrische Messung des Brechungsindex in der Nähe der Absorptionslinien, insbesondere durch Kreuzung eines Jaminschen Interferometers mit einem Spektralapparat. Diese Untersuchungen, die von Kopfermann und Ladenburg[2]) mit der „Hakenmethode" von Roschdestwensky über anomale Dispersion an angeregten Gasen durchgeführt wurden, stellen wohl zurzeit die besten quantitativen Messungen über die Besetzungszahlen von Anregungszuständen in der Entladung und die Absorptionskoeffizienten von solchen Zuständen aus dar. Doch erfordern diese Messungen sehr große Hilfsmittel an interferometrischer Apparatur.

§ 2. Die Wechsellichtmethode. Im folgenden soll auf eine sehr einfache Methode hingewiesen werden, die für derartige Probleme ohne weiteres anwendbar ist und die in der Praxis schon seit längerer Zeit für andere Zwecke benutzt wird[3]).

Bekanntlich ist der Bau quantitativ reproduzierbar arbeitender Wechselstromverstärker im letzten Jahrzehnt sehr weitgehend entwickelt worden, während die Gleichstromverstärkung erheblich größere Schwierigkeiten bietet. Deshalb ist es in der Technik bei Anwendung von Lichtrelais und dergleichen sowie für photometrische Messungen häufig üblich, das zu messende Licht periodisch zu unterbrechen oder intermittierende Lichtquellen anzuwenden. In der Photozelle wird dann durch das intermittierende Licht ein periodischer Photostrom der Intermittenzfrequenz erzeugt, der sich durch einen gewöhnlichen Wechselstromverstärker leicht so weit verstärken läßt, daß er mit einem Zeigerinstrument abgelesen werden kann. Bei Anwendung kapazitiver oder induktiver Kopplung des Eingangskreises an das Gitter der ersten Röhre (Wechselstromverstärkung) ergibt sich nun ein auch bisher für die Praxis sehr erwünschter Nebeneffekt: Die Meßanordnung wird absolut unempfindlich gegen zeitlich konstante Beleuchtung (Gleichlicht) auf der Photozelle, da ein Gleichstrom im Photozellenkreis nicht mit verstärkt wird. Photometrische Messungen mit einem solchen Instrument können daher z. B. bei hellem Tageslicht vorgenommen werden.

---

[1]) H. Kohn, Phys. ZS. **29**, 49, 1928; **33**, 957, 1932.

[2]) H. Kopfermann u. R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **65**, 167, 1930; Naturwissenschaften **19**, 513, 1931 und vorhergehende Arbeiten von H. Kopfermann u. R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **48**, 15, 26, 51, 192, 1928.

[3]) Vgl. z. B. H. Simon u. R. Suhrmann, S. 178, 188, 305ff. Berlin, Julius Springer, 1932.

Es war nun das Ziel dieser Arbeit, die Unabhängigkeit der Anordnung für „Gleichlicht" zu benutzen und so weit zu verschärfen, daß dadurch ein Instrument geschaffen wird, das quantitative Messungen der Absorption einer Lichtquelle, z. B. einer Entladungsröhre ermöglicht, ohne daß eine Störung der Messung durch das Eigenlicht der absorbierenden Entladungsröhre eintritt. In der Tat gelingt es ziemlich leicht, diesen Effekt zu erreichen, auch dann, wenn das zeitlich konstante Eigenlicht des untersuchten Strahlers sehr stark im Vergleich zu der zu messenden Intensität der intermittierenden Lichtquelle selbst ist.

§ 3. Beschreibung der Apparatur[1]). Die Apparatur (Fig. 1) bestand aus folgenden Teilen: 1. einer intermittierenden Lichtquelle zur Erzeugung des „Wechsellichts" (im folgenden als I bezeichnet). 2. der zu untersuchenden

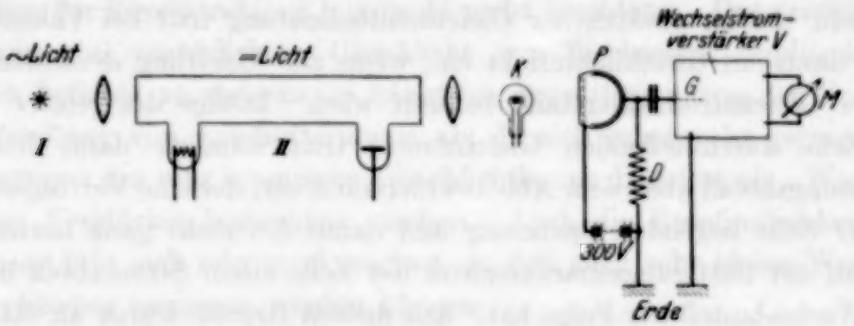


Fig. 1. Anordnung zur Absorptionsmessung in der Entladung.
I Wechsellichtquelle. *II* Gleichlichtquelle. *P* Photozelle. *K* Kontrollampe.
D Drossel, *G* Eingangsgitter. *M* Meßinstrument. *V* Verstärker.

Lichtquelle (z. B. der Entladungsröhre) (Lichtquelle II), deren Eigenlicht zeitlich konstant („Gleichlicht") ist (vgl. jedoch § 5, S. 23). Zum Nachweis der intermittierenden Strahlung dient 3. eine Photozelle, die über eine Drossel zur Erde abgeleitet ist. Die an der Drossel durch die periodische Beleuchtung auftretende Spannungsschwankung ist durch einen Kondensator an das Eingangsgitter eines Wechselstromverstärkers gekoppelt[2]). Der Verstärker ist ein gewöhnlicher Widerstandsverstärker, bestehend aus vier Röhren, deren letzte gleichzeitig zur Gleichrichtung dient. Der Endstrom ist von der Größenordnung einiger Milliampere und kann bequem an einem Zeigerinstrument abgelesen werden.

Die Eichung der Apparatur in Lichtintensitäten geschah mit Hilfe von Drahtnetzen, deren Durchlässigkeit mit einer geeichten Photozelle

[1]) Der Bau der Apparatur und die hier beschriebenen Versuche wurden in Gemeinschaft mit Herrn cand. phys. W. Krebs durchgeführt, dem ich auch an dieser Stelle für seine wertvolle Hilfe danken möchte.

[2]) Natürlich kann die Ankopplung an den Verstärker auch auf andere Weise, z. B. durch einen Transformator erfolgen.

(der gleichen Zelle die auch zu den Wechsellichtmessungen benutzt wurde) geprüft worden war. Die Verstärkerapparatur erlaubte es, bei geeignetem Absolutwert der Wechselbelichtung eine Änderung derselben auf einige Promille ohne weiteres abzulesen.

Um die geforderte absolute Unempfindlichkeit der Apparatur für „Gleichlicht" zu erreichen, ist es nötig, eine Photozelle zu benutzen, die sehr streng intensitätsproportional arbeitet. Wäre dies nicht der Fall, so würde das Zu- oder Abschalten einer „Gleichlicht"-Beleuchtung bei einer gegebenen Wechsellichtamplitude einen Gleichlichteffekt verursachen, der sich in einer Änderung des Ausschlags äußert. Als geeignet erwiesen sich Vakuumzellen und Sperrschichtzellen, wobei aber bei letzteren dafür gesorgt werden muß, daß die Zelle praktisch mit „Kurzschlußstrom" arbeitet. Bei sehr starker zusätzlicher Gleichlichtbelichtung tritt bei Vakuumzellen auch dann ein Gleichlichteffekt ein, wenn zur Ableitung derselben ein zu großer Gleichstromwiderstand benutzt wird. Infolge des relativ großen, die Zelle durchfließenden Gleichstroms tritt nämlich dann leicht ein Spannungsabfall über dem Ableitewiderstand ein, der eine Verringerung der an der Zelle liegenden Spannung und damit bei nicht ganz horizontalem Verlauf der Sättigungscharakteristik der Zelle einen Stromabfall auch für den Wechselanteil zur Folge hat. Aus diesem Grunde wurde an die Photozelle (Vakuumalkalizelle der AEG) eine relativ große Zellenspannung (300 Volt) angelegt. Da die Ableitungsdrossel keinen großen Ohmschen Widerstand hatte, konnte die gewünschte Gleichlichtunabhängigkeit der Apparatur leicht erreicht werden.

Als Wechsellichtquelle für Linienspektra eignen sich besonders Glimmlampen oder Entladungsröhren hoher Leuchtdichte, die mit Wechselstrom oder intermittierendem Gleichstrom betrieben werden. Für kontinuierliche Spektren sind Wechselstrombogenlampen geeignet, doch zeigen, besonders im kurzwelligen Teil des Spektrums, auch Glühlampen mit Faden geringer Wärmeträgheit einen relativ hohen Wechsellichtanteil der Emission, wenn sie mit niedrigen Frequenzen (etwa 50 Per.) betrieben werden. Auch ein rotierender Sektor bzw. eine Lochscheibe [„Lichtsirene"[1])] wurde mit Erfolg benutzt.

§ 4. Prüfung der Unabhängigkeit von Gleichlicht. Eine Prüfung der Apparatur wurde in einfacher Weise mit Hilfe von Glühlampen vorgenommen. Als Wechsellichtquelle (1) diente dabei gleichfalls eine Glühlampe von

[1]) Über eine „Lichtsirene" für sinusförmigen Lichtdurchlaß vgl. Simon-Suhrmann, S. 188 und W. Schäfer u. G. Lubszynsky, Elektr. Nachr.-Techn. **8**, 213, 1931.

15 Watt bei einer Frequenz von 50 Per. Es wurde die „Absorption" einer in den Strahlengang zwischen I und die Zelle gebrachten Glühlampe von 200 Watt gemessen. Dabei befanden sich keine Linsen im Strahlengang. Die durch die Gleichlichtquelle II bewirkte Gleichlichthelligkeit betrug das etwa 2000fache der von I herrührenden Wechsellichtamplitude auf der Zelle, wie durch elektrometrische Messung mit der gleichen Zelle festgestellt wurde. Dennoch machte sich das Ein- oder Ausschalten der Gleichlichtlampe im Verstärkerausgang — abgesehen von dem Schaltimpuls — überhaupt nicht in einer Änderung des Ausschlags bemerkbar. Das Vorschieben der Gleichlichtlampe in den Strahlengang von I verursachte einen durch den „Schatten" des Glühfadens von II. im Lichte der viel schwächeren Lampe bewirkten Rückgang des Ausschlags, den gleichen, wie wenn der Glühfaden der durchstrahlten Lampe II nicht leuchtete. Das erreichbare Verhältnis von zusätzlichem Gleichlicht zur Wechsellichtamplitude ist praktisch beliebig zu steigern, es hängt im wesentlichen von der Freiheit der Aufstellung von Erschütterungen ab, da sich schon sehr geringe Erschütterungen der sehr intensiven Gleichlichtlampe II sofort als „Wechsellicht" im Verstärker bemerkbar machen. Auch die Empfindlichkeit der Anordnung läßt sich sehr groß machen, so daß auch sehr kleine Wechsellichtamplituden gemessen werden können.

§ 5. Messung an periodisch schwankenden Lichtquellen. Durch eine kleine Veränderung der Apparatur ließ sich auch erreichen, daß diese auch für die Durchstrahlung von Lichtquellen geeignet wird, die nicht zeitlich konstant sind, so daß auch an periodisch schwankenden Lichtquellen Absorptions-, Reflexions- und Fluoreszenzversuche durchführbar sind. Dazu muß als Verstärker ein Resonanzverstärker angewandt werden. In der Fourieranalyse der Lichtemission der Lampe II muß dann die zur Frequenz der zu messenden Lampe I gehörige Amplitude verschwinden.

Die Möglichkeit, auch an periodischen Strahlern Absorptionsmessungen durchführen zu können, ist für viele Fälle, z. B. bei Absorptionsmessungen an Gasentladungsröhren oder Lichtbögen, von Wichtigkeit, die bekanntlich häufig infolge von laufenden Schichten, Plasmaschwingungen und dergleichen eine zeitlich periodische Emission zeigen.

In einfachster Weise läßt sich eine solche Resonanzanordnung bekanntlich dadurch erzielen, daß zur Messung des Stromes am Verstärkerausgang ein Wattmeter verwendet wird, dessen eine Spule von dem zu messenden Strom durchflossen wird, während an die andere Spule eine Wechselspannung der gleichen Frequenz angelegt wird, wie sie zum Betrieb der Lampe I dient. Durch einen Phasenschieber läßt sich dann das Wattmeter, wie

orientierende Versuche auch mit dieser Apparatur zeigten, leicht so einstellen, daß das Instrument sehr selektiv nur auf Licht der gewünschten Intermittenzfrequenz anspricht.

§ 6. Eich- und Kontrollmöglichkeiten der Methode. Ein Vorteil der Wechsellichtmethode ist, daß an die Proportionalität der Wechselstromverstärkung gar keine Ansprüche gestellt werden. Die Eichung mit Hilfe der Drahtnetze wird vor und nach jeder Meßreihe durchgeführt und ist bei gleichen Betriebsbedingungen des Verstärkers sehr gut reproduzierbar. Um eine dauernde Kontrolle dafür zu haben, daß die zu untersuchende Gleichlichtquelle II keinen Gleichlichteffekt verursacht, konnte zwischen dieser und der Photozelle noch eine Kontrollampe K (Fig. 1) eingeschaltet werden. Durch diese kann bei nicht leuchtender Lampe II die gleiche oder ein Vielfaches der Gleichlichtintensität von II auf die Photozelle gegeben werden, so daß jederzeit eine Kontrolle dafür da ist, ob eine durch das Einschalten von II hervorgerufene Änderung des Ausschlags auf einer reellen Absorption dieser Lampe oder einem Verstärkereffekt beruht. Durch Abdunkeln der Lampe I bei der Absorptionsmessung von II kann ferner jederzeit geprüft werden, ob die Lampe II auch völlig schwingungsfrei arbeitet, bzw. wenn mit der Resonanzmethode gearbeit wird, ob sie kein Licht der Frequenz von I enthält. Außerdem kann die Kontrollampe auch bei Betrieb mit Wechselstrom der gleichen Frequenz wie I dazu dienen, auf die Zelle die gleiche Kombination von Gleich- und Wechsellicht aufzubringen, indem statt $I + II$ jetzt $K + II$ gemessen wird. Während das Licht von I durch II hindurchgeht, ist dies bei K nicht der Fall, so daß eine Absorption des Lichtes von I in der Lichtquelle II dadurch ebenfalls auf ihre Realität geprüft werden kann. Auf diese Weise ist es möglich, alle Störungen durch den Verstärker, die häufig das Arbeiten mit solchen erschweren, sofort als solche zu erkennen.

§ 7. Absorptionsmessungen an einer Cäsiumentladung. Zum Zwecke der methodischen Prüfung der Apparatur wurde sie zunächst angewandt, um die Lichtabsorption in einer Cäsiumbogenentladung zu messen. Es zeigt sich, wenn der Dampfdruck des Cäsiums etwa 2 mm übersteigt, eine merkliche Bandenabsorption, die zum Teil auf Banden des Cs selbst, zum Teil auf Banden von Alkalimischmolekülen zurückzuführen ist, wie sie Barratt und Walter[1]) beschrieben hat. Diese Absorption geht vom Grundzustand aus, und ist auch nicht bei brennender Cs-Lampe merklich, da der Dampfdruck der in einem Ofen befindlichen

[1]) S. Barratt u. I. M. Walter, Proc. Roy. Soc. London (A) **119**, 257, 1928.

Cs-Röhre unabhängig von der Entladung und von der Röhrentemperatur geregelt werden konnte.

Diese Bandenabsorption geht nun beim Einschalten der Entladung unter Konstanthaltung des Dampfdruckes *momentan* sehr erheblich zurück, ein Effekt, der nicht auf thermische Dissoziation zurückgeführt werden kann. Die thermische Dissoziation läßt sich mit der gleichen Anordnung unabhängig hiervon bestimmen. Die Ursache für den Rückgang der Molekularabsorption beim Einschalten der Entladung (der übrigens beim Ausschalten sich als reversibel erweist) ist offenbar die durch Elektronenstoß bewirkte Änderung des Dissoziationsgleichgewichts der für die Absorption verantwortlichen Moleküle. Durch Druck und Dissoziationsgrad läßt sich bei bekannter Dissoziationsarbeit eine Art „Dissoziationstemperatur" definieren, die offenbar wegen der genannten Stoßprozesse irgendwo zwischen der Gastemperatur und der Elektronentemperatur liegen wird und außerdem wohl noch von den Rekombinationsmöglichkeiten an der Wand abhängen dürfte. Ähnliche Verhältnisse sind ja vom Wasserstoff her bekannt, für den die dissoziierenden Elektronenstöße ja durch den Dopplereffekt der Balmerlinien von Franck und Blackett[1]) direkt nachgewiesen wurden. Beim Wasserstoff läßt sich in der Entladung ja bekanntlich unter geeigneten Anregungsbedingungen bei Anwendung sehr weiter Röhren ein Dissoziationsgrad von nahezu 100% erzielen.

§ 8. Anwendungsgebiete der Wechsellichtmethode. Die beschriebene Methode ist nun geeignet, zur Untersuchung einer Reihe von Fragen zu dienen, die bisher einer direkten Behandlung gar nicht oder nur schwer zugänglich waren. Es soll daher im folgenden eine kurze Aufzählung einer Reihe von Problemen gegeben werden, zu deren Behandlung die beschriebene Apparatur geeignet sein dürfte.

1. Messung der kontinuierlichen und der Linienabsorption in leuchtenden Gasen und Dämpfen, insbesondere in der Gasentladung. Dabei kann zunächst die Änderung der Absorption der unangeregten Atome und Moleküle durch die den Leuchtvorgang bewirkenden Vorgänge gemessen werden, wie in dem oben beschriebenen Fall der Cs-Moleküle. Derartige Messungen kommen z. B. in Frage zum Zwecke von optischen Dampfdruckbestimmungen, zur Bestimmung des Dissoziationsgleichgewichts oder des lokalen Mischungsverhältnisses in der Entladung oder in thermisch oder durch chemische Prozesse leuchtenden Gasen (Flammen).

Ferner ist, wie eingangs erwähnt, die Methode geeignet zur quantitativen Messung der Absorption von angeregten Zuständen aus, und zwar

[1]) J. Franck u. P. M. S. Blackett, ZS. f. Phys. **34**, 389, 1927.

sowohl für Linienabsorption, als auch für kontinuierliche Absorption. Für letztere dürfte es, zumal wenn es sich um kleine Absorptionen handelt, wohl die einzige Methode sein. Durch Messung der Absorption von Anregungszuständen aus kann eine Bestimmung der Größen $N_i \cdot f_{ik}$ für Übergänge zwischen Anregungszuständen durchgeführt werden. Bei geeigneter Variation der Versuchsbedingungen kann, ebenso wie bei den Messungen dieser Größen nach anderen Methoden, die Zahl N_i der Atome in einem bestimmten Anregungszustand, also die Besetzungszahl desselben, sowie die Übergangswahrscheinlichkeit f_{ik} für Übergänge von diesem aus einzeln bestimmt werden[1]).

Ebenso sind die entsprechenden Größen $N^+ \cdot f^+$ für Absorptionslinien von Ionen bestimmbar, so daß bei Kenntnis der Absorptionskoeffizienten derselben sich auf diese Weise absolute, sonst relative Bestimmungen von Ionenkonzentrationen auf rein optischem Wege durchführen lassen[2]).

2. Ebenso wie Absorptionsmessungen können auch Fluoreszenzuntersuchungen an durch Entladung, Einstrahlung oder auf anderem Wege, z. B. durch Flammen zum Leuchten angeregten Gasen durchgeführt werden, da bei Einstrahlung mit Wechsellicht das Fluoreszenzlicht vom Eigenlicht des Gases getrennt werden kann. Dies mag insbesondere für das Studium instabiler Zwischenzustände, z. B. bei chemischen Kettenreaktionen, für die physikalische Chemie von Bedeutung sein. Auch der ganze Erscheinungskomplex der stufenweisen Anregung ist auf diese Weise sehr einfacher Behandlung zugänglich gemacht. Durch Studium der Frequenzabhängigkeit der Wechsellichtfluoreszenz ergibt sich ein einfaches Phosphoroskop, das es erlaubt, die Lebensdauer der Reemission zu messen und Fluoreszenz und Phosphoreszenz eines Materials zu trennen, auch wenn diese die gleiche Wellenlänge haben[3]).

3. Schließlich sei noch die Messung des optischen Verhaltens fester oder flüssiger Körper bei sehr hohen Temperaturen als eine interessante Aufgabe erwähnt, bei der es ebenfalls darauf ankommt, etwa das Reflexionsvermögen von Licht an einem sehr hell glühenden Körper zu messen, ohne

---

[1]) Vgl. z. B. H. Kopfermann u. R. Ladenburg, l. c.

[2]) Über eine optische Bestimmung durch Absorption der Resonanzlinie des Ions beim Hg, wobei durch die Abbildungsverhältnisse (Anwendung enger Blenden) die Störungen durch Eigenlicht vermieden werden sollten, vgl. W. de Groot, ZS. f. Phys. **50**, 559, 1928; **55**, 52, 1929; **60**, 617, 1930.

[3]) Über eine auf diesem Prinzip beruhende Messung der Trägheit von Photozellen sowie über eine Trennung von trägheitsfreiem und sekundärem Anteil des Photoeffektes bei Sperrschichtzellen: F. Schröter u. G. Lubszynsky, Phys. ZS. **31**, 898, 1931; H. Kerschbaum, Naturwissenschaften **18**, 832, 1930.

durch dessen Eigenlicht gestört zu werden. Durch die Wechsellichtmethode wird eine derartige Messung, auch eine solche des Polarisationszustandes, von reflektiertem Licht unabhängig vom Eigenlicht ohne weiteres ermöglicht und dadurch die optischen Konstanten auch für sehr lange Wellenlängen bei hohen Temperaturen der direkten Messung zugänglich gemacht.

§ 9. Wechsellichtspektrograph. Zum Schluß mag noch darauf hingewiesen werden, daß die beschriebene Anordnung sich in Verbindung mit einem Abtastgerät, wie es etwa in der Technik für Zwecke der Bildtelegraphie oder des Fernsehens benutzt wird, prinzipiell in einfacher Weise zu einem Gerät umbauen läßt, das es erlaubt, direkt Photogramme (oder in Verbindung mit einer Fernsehapparatur sogar sichtbare Bilder) unter Benutzung von Wechsellicht unabhängig von der Gleichlichtbeleuchtung herzustellen. Auf diese Weise ist es möglich, einen „Wechsellichtspektrographen" zu bauen, der nur auf Wechsellicht anspricht und es erlaubt, direkt Absorptionsspektren von angeregten Gasen unabhängig vom Eigenlicht zu photographieren.

Es zeigt sich also, daß die Wechsellichtmethode, die in der Technik allgemein bekannt ist, bei physikalischen Untersuchungen aber bisher noch kaum Eingang gefunden zu haben scheint, für die Bearbeitung einer Reihe physikalischer Probleme von Vorteil sein dürfte. Übrigens läßt sich ihr Prinzip, das Intermittenzprinzip, ohne weiteres auch von optischen Untersuchungen unmittelbar auf solche anderer Art übertragen. Vor allem dürfte die Methode auch bei Untersuchungen mit Korpuskularstrahlen aller Art von Bedeutung sein.

Ein Teil der benutzten Apparate ist aus Mitteln, die vom Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft zur Verfügung gestellt worden waren, beschafft worden, wofür ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen möchte. Ebenso möchte ich dem Forschungsinstitut der AEG für die freundliche Überlassung einiger Photozellen, der Steatit-Magnesia A.-G. für die Überlassung von Hochohmwiderständen und Kondensatoren, insbesondere aber der Osramgesellschaft und der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung für die großzügige Unterstützung mit Materialien und Hilfsmitteln danken. Den Herren Dr. Frisch, Dr. Kessel und Dr. Pupp danke ich für zahlreiche wertvolle Ratschläge.

Berlin-Charlottenburg, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule. März 1933.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie, Berlin-Dahlem.)

Über die Viskosität homogener Flüssigkeiten[1]).

Von **R. O. Herzog** und **H. Kudar** in Berlin-Dahlem.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 14. März 1933.)

Der Viskositätskoeffizient setzt sich aus einem translatorischen und einem rotatorischen Anteil zusammen. In die Viskositätsformeln gehen Form (im Hinblick auf den Wirkungsquerschnitt) und Größe der Moleküle, sowie auch ihr stereochemischer Aufbau und die Atomabstände ein. Die Formeln werden an Beispielen geprüft.

Kürzlich wurde auf die Bedeutung der Molekülrotation für eine molekularkinetische Deutung des Viskositätskoeffizienten hingewiesen. In dieser Mitteilung wird vorausgesetzt, daß die hydrodynamischen Gesetze gelten und daß die Moleküle sich unter der Einwirkung drehender Kräfte im Sinne der Dynamik starrer Körper verhalten.

Eine Strömung, wie sie bei dem Viskositätsversuch erzeugt wird, bedingt nicht nur eine translatorische Bewegung der Moleküle, sondern ist zugleich infolge des Strömungsgradienten Ursache einer erzwungenen Molekülrotation[2]), so daß der empirisch ermittelte *Viskositätskoeffizient* sich aus einem translatorischen und rotatorischen Anteil zusammensetzt. In dieser Mitteilung werden dieselben Grundgleichungen benutzt wie in (I):

1. Jägersche Gleichung:

$$\eta = \frac{P}{\mathfrak{w}} \cdot \sigma. \tag{1}$$

2. Batschinskis empirische Viskositätsformel:

$$\eta = \frac{C}{v - \omega}. \tag{2}$$

Es bedeuten hier η = Reibungskoeffizient, P = Binnendruck, V = Molvolumen, v = spez. Volumen, $b_e = M \cdot \omega$ (M das Molekulargewicht, ω die Batschinskische Volumengröße) [s. (I)], $\mathfrak{w}$ die gaskinetische Molekulargeschwindigkeit.

---

[1]) Vgl. R. O. Herzog u. H. C. Kudar, ZS. f. Phys. **80**, 217, 1933; weiterhin als (I) zitiert.

[2]) Mit der Rolle, die die Rotation im Strömungsfelde bei kolloiden Teilchen spielt und die in der letzten Zeit mehrfach diskutiert worden ist (vgl. die näheren Angaben über die Untersuchungen von Wo. Ostwald, P. Boeder, W. Haller u. W. Kuhn, besonders bei letzterem, Kolloid-ZS. **62**, 269, 1933), hängt die vorliegende Untersuchung nicht näher zusammen.

σ bedeutet bei Jäger (kugelförmige Moleküle) die Wegverkürzung; bei anderen Molekülformen vgl. weiter unten.

In (I) ist der Übergang zu der weitgehend als gültig erwiesenen empirischen Batschinskischen Formel diskutiert.

Die Jägersche Gleichung ergibt η unter der Voraussetzung, daß den Molekülen nur Translationsbewegung zukommt.

Im Interesse der späteren Diskussion sei folgende Ableitung der Jägerschen Formel gegeben[1]).

Das Geschwindigkeitsgefälle bei dem Versuch, η zu bestimmen, sei $\mathrm{d}u_x/\mathrm{d}z$. Die Zahl der Moleküle, die je Sekunde durch die Flächeneinheit in der einen Richtung durchtreten, ist $P/2\,m\mathfrak{w}$, wo $m = M/N$, also die Masse des Moleküls bedeutet.

Man betrachtet die Impulsübertragung durch Moleküle auf die Flächeneinheit der x, y-Ebene. Das durchtretende Molekül A habe vor dem Durchtritt einen Stoß von dem Molekül B erlitten; es sei ζ die Entfernung zwischen dem Mittelpunkt von B und der x, y-Ebene. Der resultierende x-Impuls aller Moleküle, die in einer Richtung in der x, y-Ebene je Flächeneinheit eintreten, ist dann $P/2\,m\mathfrak{w}\cdot\overline{mu}\,(\zeta)$, wobei $u\,(\zeta)$ den Wert der Strömungsgeschwindigkeit für $z = \zeta$ und $\bar{u}$ den Mittelwert für alle ζ-Werte bedeutet.

Die auf die Flächeneinheit der x, y-Ebene in der Sekunde übertragene Bewegungsgröße ergibt sich aus der Differenz der Strömungen von oben und von unten. Setzt man wegen der Kleinheit von ζ für

$$u_x(\zeta) = u_x(0) + \zeta\frac{\mathrm{d}u_x}{\mathrm{d}z},$$

so folgt

$$\eta\frac{\mathrm{d}u_x}{\mathrm{d}z} = \frac{P}{2\,m\,\mathfrak{w}}\cdot\left[\overline{m\,u_x(0) + m\,\zeta\frac{\mathrm{d}u_x}{\mathrm{d}z}}\right] - \frac{P}{2\,m\,\mathfrak{w}}\cdot\left[\overline{m\,u_x(0) - m\,\zeta\frac{\mathrm{d}u_x}{\mathrm{d}z}}\right]$$

$$= \frac{P}{\mathfrak{w}}\cdot\bar{\zeta}\frac{\mathrm{d}u_x}{\mathrm{d}z}.$$

Bei kugelförmigen Molekülen ist der Mittelwert $\bar{\zeta}$ gleich dem Molekülradius.

In der vorstehenden Ableitung der Jägerschen Formel ist der Ansatz $P/2\,m\,\mathfrak{w}$ für die Zahl der Moleküle, die je Sekunde durch die Flächeneinheit in der einen Richtung durchtreten, noch insofern ungenau, als der Maxwellsche Mittelwert

$$\left(\overline{\mathfrak{w}} = \sqrt{\frac{8}{\pi}\frac{RT}{M}}\right)$$

in diesem Zusammenhang nicht gültig ist. Den strengen Ausdruck für $P/\mathfrak{w}$ erhält man durch den Vergleich der entsprechenden Überlegung für das ideale Gas, wo die Zahl der Moleküle, welche in der Zeiteinheit die Flächeneinheit in einer Richtung passieren, gleich $N\cdot\overline{\mathfrak{w}}/6\,V$ ist ($\overline{\mathfrak{w}}$ wieder der

[1]) Wir sind Herrn Prof. K. F. Herzfeld für eine Erörterung zu bestem Dank verpflichtet.

Maxwellsche Mittelwert). Dementsprechend ist die Molekülzahl bei der Flüssigkeit $N \cdot \overline{w}/6\,(V - b_e)$. Die vorangehende Ableitung ist somit so zu korrigieren, daß an die Stelle von P/w der Ausdruck $M \cdot \overline{w}/3\,(V - b_e)$ tritt. Es ergibt sich also

$$\eta = \frac{\sqrt{\frac{8}{\pi} \cdot RTM}}{3\,(V - b_e)} \cdot \bar{\xi}. \tag{3}$$

Der Unterschied gegenüber der in (I) benutzten Formel (für kugelige Moleküle) [(22b), S. 222]

$$\eta = \frac{P}{\overline{w}} \cdot r = \sqrt{\frac{\pi RTM}{8}} \cdot \frac{r}{V - b_e}$$

besteht im Zahlenfaktor $8/3\pi$, mit dem die frühere Formel zu multiplizieren ist.

Während für einatomige Flüssigkeiten[1]), deren kinetische Einheiten sich nur translatorisch bewegen, die Jägersche Formel gelten soll, ist bei mehratomigen der Einfluß der Molekülrotation zu berücksichtigen. Diese Beziehung zwischen Molekülrotation und Viskositätskoeffizient ergibt sich in folgender Weise.

Besteht in der Flüssigkeit ein Strömungsgefälle (Geschwindigkeitsfeld), so werden dadurch die mehratomigen Moleküle wie starre Körper zur Rotation gezwungen. Die zur Erhaltung des Strömungsgefälles verwendete Schubkraft leistet nicht nur zusätzliche Translation, sondern auch die durch das Gefälle entstandene Drehbewegung der Moleküle. Der Viskositätskoeffizient ist definiert als

$$\frac{\text{Schubkraft}}{\text{Fläche} \cdot \text{Geschwindigkeitsgradient}},$$

so daß man den empirischen Viskositätskoeffizienten zerlegen kann in

$$\eta = \eta_{\text{trans}} + \eta_{\text{rot}} = \eta_{\text{trans}} \left(1 + \frac{\eta_{\text{rot}}}{\eta_{\text{trans}}}\right). \tag{4}$$

Der Anteil η_{trans} ist durch die Jägersche Gleichung gegeben, $\eta_{\text{rot}}/\eta_{\text{trans}}$ kann man durch das Verhältnis der Kraftanteile ausdrücken, die die zusätzliche Rotation bzw. Translation der Moleküle bewirken. Also

$$\frac{\eta_{\text{rot}}}{\eta_{\text{trans}}} = \frac{K_{\text{rot}}}{K_{\text{trans}}}.$$

[1]) Es sei bemerkt, daß die Diskussion der mehratomigen Metalle in (I) nur als vorläufiger Versuch gedacht ist.

Um das Verhältnis η_{rot}/η_{trans} zu ermitteln, bedient man sich — im Sinne von (I) — der Hydrodynamik.

Die durch das Strömungsgefälle verursachte Rotation wird zunächst kinematisch charakterisiert. Dies geschieht durch Ermittlung des Drehimpulses des Moleküls aus dem Geschwindigkeitsgefälle, indem die Lage der Atomschwerpunkte auf Grund der chemischen Konstitution berücksichtigt wird. Gegen diese zusätzliche Rotation wirkt ein hydrodynamisches Drehmoment ($\mathfrak{M}$), das im Gleichgewicht mit einem Anteil (K_{rot}) der Schubkraft steht.

Es handelt sich darum, ein vorgegebenes Drehmoment mit einer Kraft in einer vorgegebenen Richtung — der Strömungsrichtung — zu ersetzen. Der Angriffspunkt der Kraft ist zunächst unbekannt, da nur das Strömungsfeld, aber nicht ein Kraftfeld vorgegeben ist, dem die einzelnen Massenpunkte des Moleküls ausgesetzt sind.

Die in der Strömungsrichtung wirkende Kraft wird durch die rotierenden Moleküle der Flüssigkeit nach allen Richtungen zersplittert.

Bei starren Molekülen mit dreidimenionaler Massenverteilung (der Atomkerne) kann man die Übertragung der drehenden Kräfte so betrachten, als erfolgte sie nur tangentiell ohne radiale Komponente; demnach steht die aus der Schubkraft stammende Drehkraft, die auf einen Massenpunkt einwirkt, senkrecht auf seine Entfernung von der Rotationsachse. Es ist also K_{rot} die algebraische Summe aller tangentiellen Drehkräfte

$$K_{rot} = \dot{\gamma} \sum m_i r_i,$$

wo $\dot{\gamma}$ die Winkelbeschleunigung und r_i die Entfernung des Massenpunktes m_i von der Rotationsachse bedeutet.

Für das Drehmoment gilt

$$\mathfrak{M} = \dot{\gamma} \sum m_i r_i^2,$$

die Summe bedeutet das Trägheitsmoment.

Soll das gleiche Drehmoment so erzeugt werden, daß K_{rot} in einem Punkt angreift, so erhält man den Hebelarm δ aus

$$\mathfrak{M} = \delta \cdot K_{rot},$$

also

$$\delta = \frac{\sum m_i r_i^2}{\sum m_i r_i}.$$

Die vorstehende Gleichung wird weiterhin in der Form benutzt

$$\delta = \frac{\tau^2}{s},$$

wo τ den Trägheitsradius und s den Mittelwert

$$\frac{\sum m_i r_i}{\sum m_i}$$

bedeutet.

Ist die Masse nicht dreidimensional verteilt, wie bei Hantelmolekülen, dann kann die Übertragung der Drehkräfte nicht mehr tangentiell erfolgen, da wegen des anisotropen Aufbaus die stoßmechanische Übertragung von Drehkräften ohne radiale Komponente nicht möglich ist. Für Hantelmoleküle ergibt sich der Hebelarm durch Berücksichtigung aller möglichen Orientierungen der Hantelachse zur drehenden Kraft (s. unten).

Aus der mittleren, der Strömungsrichtung parallelen Relativgeschwindigkeit eines Moleküls gegen seine Umgebung ergibt sich die hydrodynamische Widerstandskraft (K_{trans}), die dem entsprechenden Teil der Schubkraft das Gleichgewicht hält.

Die Aufgabe besteht also in der Berechnung von $K_{\text{rot}}/K_{\text{trans}}$.

Kugel. Sie läßt sich am einfachsten für den Fall lösen, daß die Kugelform des Moleküls sowohl für die kinetisch-hydrodynamische Betrachtung, wie in bezug auf die Massenverteilung vorausgesetzt werden kann.

Die Relativgeschwindigkeit des Moleküls gegen seine Umgebung ist — im Sinne von S. 29 —

$$\frac{\mathrm{d}u_x}{\mathrm{d}z} \cdot r,$$

also die hydrodynamische Widerstandskraft[1])

$$K_{\text{trans}} = 6\pi\eta r \cdot \frac{\mathrm{d}u_x}{\mathrm{d}z} \cdot r. \tag{5}$$

Die Rotation infolge des Strömungsgefälles geschieht um eine auf die Strömungsrichtung senkrechte Achse.

In der Zeichnung (Fig. 1) entspricht die Strömungsrichtung der x-Achse, die Richtung des Strömungsgradienten der z-Achse. Im Falle kugelsymmetrischer Massenverteilung erfolgt die durch das Strömungsgefälle erzeugte Rotation um die y-Achse (senkrecht zur Zeichnungsebene).

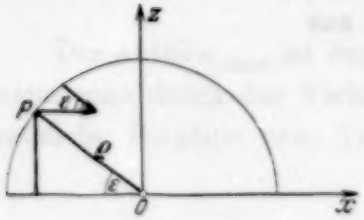


Fig. 1.

Der Massenpunkt P des Moleküls würde, wenn er frei beweglich wäre, die Geschwindigkeit $\varrho \cdot \mathrm{d}u_x/\mathrm{d}z \cdot \sin\varepsilon$ mit der x-Richtung haben.

[1]) Hier und im folgenden werden die gewöhnlichen hydrodynamischen Formeln (makroskopische gleitende Reibung) benutzt; vgl. (I), S. 225, Anm. 3.

Die Winkelgeschwindigkeit (γ) ergibt sich aus dem Mittelwert der tangentiellen Komponenten

$$\gamma = \frac{1}{\varrho} \cdot \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} \varrho \cdot \frac{\mathrm{d}\, u_x}{\mathrm{d}\, z} \cdot \sin^2 \varepsilon \cdot \mathrm{d}\, \varepsilon = \tfrac{1}{2} \frac{\mathrm{d}\, u_x}{\mathrm{d}\, z}.$$

Das hydrodynamische Drehmoment[1]) ist

$$\mathfrak{M} = 4 \pi \eta r^3 \cdot \frac{\mathrm{d}\, u_x}{\mathrm{d}\, z}. \tag{6}$$

Ihm entspricht eine der Schubkraft parallele Kraft

$$\mathfrak{M} = \delta \cdot K_{\mathrm{rot}},$$

wobei δ den Hebelarm bedeutet.

Ist die ganze rotierende Masse auf einer Kugelschale vom Radius (ϱ) verteilt, so gilt

$$\tau^2 = \frac{2}{3} \varrho^2 \text{ und } s = \frac{\pi}{4} \varrho,$$

folglich

$$\delta = \frac{\tau^2}{s} = \frac{8}{3 \pi} \varrho.$$

Es ergibt sich

$$K_{\mathrm{rot}} = \frac{3}{2} \pi^2 \eta r^2 \cdot \frac{r}{\varrho} \cdot \frac{\mathrm{d}\, u_x}{\mathrm{d}\, z}$$

und nach (5)

$$\frac{K_{\mathrm{rot}}}{K_{\mathrm{trans}}} = \frac{\pi}{4} \cdot \frac{r}{\varrho}$$

und somit

$$\eta = \eta_{\mathrm{trans}} \left(1 + \frac{\pi}{4} \frac{r}{\varrho}\right), \tag{7}$$

wobei η_{trans} durch die rechte Seite von (3) zu ersetzen ist ($\bar{\zeta} = r$).

[1]) Da die Moleküle auch ohne Geschwindigkeitsgefälle rotieren, bewirkt dieses nur eine zusätzliche Rotation, die aber auch dann, wenn keine Reibung vorhanden ist, nur durch ein Drehmoment zustande kommen kann. Der maximale Wert dieses Drehmomentes ist $\gamma \cdot \Delta$ (Δ = Drehimpuls der kräftefreien Rotation), wobei bei nicht zu tiefen Temperaturen

$$\Delta \sim \sqrt{2 \Theta k T}$$

gilt (Θ = Trägheitsmoment).

Vergleicht man Δ mit $8 \pi \eta r^3$ nach Einsetzen der empirischen Daten, so findet man das mechanisch notwendige Drehmoment um so viel kleiner als das Reibungsdrehmoment, daß es bei der Rechnung vernachlässigt werden konnte.

Hantelförmige Moleküle lassen sich in kinetischer Beziehung wiederum als kugelförmig betrachten, so daß die bereits oben benutzte Formel für das hydrodynamische Drehmoment verwendet werden kann. Der wesentliche Unterschied gegen die behandelten Fälle besteht darin, daß alle auf die Strömungsrichtung senkrechten Achsen für die zusätzliche Rotation

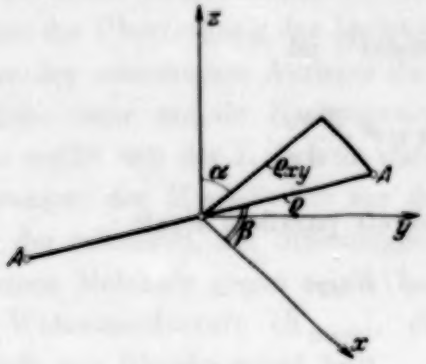


Fig. 2.

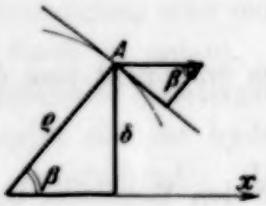


Fig. 3.

gleichwertig sind; das Molekül kann nur um Achsen senkrecht auf die Hantelachse rotieren.

In der Zeichnung (Fig. 2) bedeute AA den Kernabstand im Hantelmolekül, dessen Lage durch die Winkel α (in der xy-Ebene) und β (in der xAA-Ebene) gegeben ist. Die Achse der durch die Strömung erzwungenen Rotation ist senkrecht auf xAA. Der halbe Kernabstand sei ϱ.

Die Winkelgeschwindigkeit ist

$$\gamma = \frac{\mathrm{d}u_x}{\mathrm{d}z} \cdot \cos\alpha \cdot \sin^2\beta .$$

Die Mittelwertbildung über alle Winkel ergibt

$$\bar{\gamma} = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\mathrm{d}u_x}{\mathrm{d}z} \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \cos\alpha \,\mathrm{d}\alpha \int_0^{\pi} \sin^3\beta \cdot \mathrm{d}\beta = \frac{4}{3\pi} \cdot \frac{\mathrm{d}u_x}{\mathrm{d}z} .$$

Andererseits ist der Mittelwert des Hebelarmes für eine volle Umdrehung

$$\delta = \varrho \,\overline{\sin\beta} = \frac{2\varrho}{\pi} .$$

Es folgt

$$K_{\mathrm{rot}} = \frac{\mathfrak{M}}{\delta} = \frac{16\pi\eta r^3}{3\varrho} \cdot \frac{\mathrm{d}u_x}{\mathrm{d}z} ,$$

ferner

$$\frac{K_{\mathrm{rot}}}{K_{\mathrm{trans}}} = \frac{8}{9} \cdot \frac{r}{\varrho}$$

und

$$\eta = \eta_{\text{trans}} \left(1 + \frac{8}{9} \frac{r}{\varrho}\right). \tag{8}$$

Ringförmige Moleküle. Ein ringförmiges Molekül kann ebenso wie das hantelförmige verschiedene Orientierungen gegen die z-Achse besitzen. Es sei darum zunächst für die Winkelgeschwindigkeit der für das Hantelmolekül erhaltene Ausdruck

$$\frac{4}{3\pi} \cdot \frac{\mathrm{d}\, u_x}{\mathrm{d}\, z}$$

angenommen. Der Hebelarm δ ist von der Richtung der Rotationsachse abhängig; senkrecht auf die Ringebene ist

$$\delta = a,$$

(a Ringradius), für die Achsen in der Ringebene erhält man

$$\tau^2 = \frac{a^2}{2}$$

und

$$s = \frac{2}{\pi} a,$$

also

$$\delta = \frac{\pi}{4} a.$$

Es liegt also δ zwischen a und $\frac{\pi}{4} a$. Somit erhält man

$$\eta = \eta_{\text{trans}} \left(1 + \frac{16}{9\pi} \cdot \frac{r}{\delta}\right), \tag{9}$$

wobei δ zwischen a und $\frac{\pi}{4} a$ liegt.

Stäbchenmoleküle. Aus röntgenographischen Erfahrungen (von G. W. Stewart) kann geschlossen werden, daß Stäbchenmoleküle in der Schmelze Häufungen bilden, in denen die Moleküle parallel gelagert sind. Befindet sich in einer solchen Flüssigkeit ein Strömungsgefälle, so werden Stöße gegen die Stäbchenenden den größten Impulsaustausch hervorrufen, während die seitlichen Stöße wegen der annähernd parallelen Lage zum Impulsaustausch nicht wesentlich beitragen. Diesem Verhältnis trägt man bei der Berechnung des translatorischen Anteils der Viskosität dadurch Rechnung, daß man in Gleichung (3) für $\bar{\zeta}$ die halbe Stäbchenlänge (c) einsetzt.

Diesen Mittelwert erhält man so, daß man den Abstand der Mittelpunkte zweier an der Spitze zusammenstoßender Stäbchen in allen möglichen Richtungen auf eine (z)-Achse projiziert. Da die Entfernung der beiden Mittelpunkte $2c$ ist, ergibt sich c als Mittelwert (wie r bei Kugeln).

Bei den stäbchenförmigen Molekülen werden — auf ähnliche Weise wie bei den kugelförmigen — zusätzliche Rotationen auftreten, und zwar sowohl um die Figurenachse wie senkrecht dazu. Von diesen beiden Drehungen existiert die erste schon im Kristall. Die zweite ist infolge der Behinderung durch die Nachbarn in der ungestörten Flüssigkeit weitgehend unterdrückt, wird aber durch ein Strömungsgefälle ermöglicht. Diese Schwenkung senkrecht auf die Figurenachse wird in einem Geschwindigkeitsfeld zugleich von parallel liegenden Nachbarmolekülen ausgeführt, so daß die Umgebung eines Moleküls infolge dieser Drehbewegung annähernd die gleiche bleibt. Aus diesem Grunde stößt diese Bewegung nicht auf hydrodynamischen Widerstand.

Dagegen bildet die Rotation um die Stäbchenachse eine Relativbewegung gegen die Umgebung und erfordert die Überwindung des hydrodynamischen Widerstandes, wenn diese Rotation eine erzwungene ist.

Es wird aus dem Strömungsfeld die zusätzliche Rotation um die Figurenachse ermittelt und dann mit Hilfe der Molekülstruktur K_{rot} berechnet und mit K_{trans} verglichen.

Die hydrodynamische Widerstandskraft gegen die Translation eines Stäbchens in der Richtung der Figurenachse ist[1])

$$\frac{4\pi\eta c \cdot U}{\ln \frac{c}{a} + 0{,}193} = w_3 \cdot U,$$

senkrecht auf die Figurenachse

$$\frac{8\pi\eta c \cdot U}{\ln \frac{c}{a} + 1{,}193} = w_1 \cdot U$$

(U = Geschwindigkeit, a = Radius des zylindrischen Moleküls).

Die Richtung, in der die Reibungskräfte wirken, stimmt im allgemeinen nicht mit der Richtung der Translation überein, wie die beiden vorstehenden Formeln erkennen lassen. Es handelt sich nun darum, bei einer vorgegebenen Translation die resultierende Kraft bei jeder möglichen räumlichen Orientierung des Stäbchens zu bestimmen. Diese resultierende Kraft besitzt die

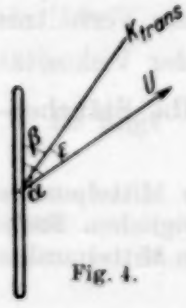


Fig. 4.

[1]) R. Gans, Ann. d. Phys. (4) **86**, 628, 652, 1928; wegen des Zusammenhanges sind die Buchstaben w_1 und w_3 so wie in der Arbeit von Gans gewählt worden.

Richtung der Translation, wie man erkennt, wenn man zwei in bezug auf die Translationsrichtung symmetrischen Lagen betrachtet.

Wenn α der Winkel zwischen der Translationsrichtung (U) und der Stäbchenachse ist (Fig. 4), ergibt sich die Reibungskraft K_{trans} aus w_1 und w_3

$$K_{\text{trans}}^2 = (w_1 U \sin\alpha)^2 + (w_3 U \cos\alpha)^2,$$

$$\sin\beta = \frac{w_1 U \sin\alpha}{K_{\text{trans}}}, \qquad \cos\beta = \frac{w_3 U \cos\alpha}{K_{\text{trans}}}.$$

Ferner erhält man für den Winkel ε zwischen U und K_{trans}

$$\cos\varepsilon = \cos(\alpha - \beta) = \frac{w_1 \sin^2\alpha + w_3 \cos^2\alpha}{\sqrt{w_1^2 \sin^2\alpha + w_3^2 \cos^2\alpha}}.$$

Die resultierende Kraft für beide Richtungen α und $-\alpha$ liegt in der U-Richtung, ihr Wert ist

$$\overrightarrow{K_{\text{trans}}}(\alpha) + \overrightarrow{K_{\text{trans}}}(-\alpha) = 2\,|K_{\text{trans}}|\cos\varepsilon = 2U(w_1 \sin^2\alpha + w_3 \cos^2\alpha).$$

Der Mittelwert über alle möglichen Orientierungen ist

$$U\int_0^{\pi/2} (w_1 \sin^2\alpha + w_3 \cos^2\alpha)\sin\alpha\,\mathrm{d}\alpha.$$

Aus vorstehender Überlegung ergibt sich der für alle Richtungen gebildete Mittelwert

$$K_{\text{trans}} = U\left(\frac{2}{3}\cdot w_1 + \frac{w_3}{3}\right). \tag{10}$$

U bedeutet die mittlere Relativgeschwindigkeit des Moleküls gegen seine Umgebung. Sie ergibt sich aus der Berücksichtigung der seitlichen Stöße, während die Stöße an den Stabenden zwar für die Impulsübermittlung ausschlaggebend, aber auf die translatorische Relativgeschwindigkeit ohne Einfluß sind. (Die kinematische Folge des Stoßes am Molekülende kann keine Translation, sondern nur eine Schwenkung senkrecht auf die Stäbchenachse sein.) Im Strömungsgefälle ergibt sich

$$U = \frac{\mathrm{d}u_x}{\mathrm{d}z}\cdot a.$$

Folglich

$$K_{\text{trans}} = \frac{\mathrm{d}u_x}{\mathrm{d}z}\cdot a\left(\frac{2}{3}w_1 + \frac{w_3}{3}\right). \tag{10a}$$

Das hydrodynamische Drehmoment um die c-Achse ist[1])

$$\mathfrak{M} = \frac{16\pi\eta}{3}\cdot a^2 c\,\frac{\gamma}{1 - \frac{a^2}{c^2}\ln\frac{c}{a}},$$

[1]) R. Gans, l. c. S. 655.

wo γ die Winkelgeschwindigkeit bedeutet. In der vorstehenden Formel wird weiterhin $\frac{a^2}{c^2} \ln \frac{c}{a}$ gegen 1 vernachlässigt.

In der Fig. 5 bedeutet AA die Rotationsachse (Stäbchenachse), in den parallelen punktierten Geraden — Abstand ϱ — liegen in der entsprechend der Zeichnung festgehaltenen Stellung die Massenpunkte. α ist der Winkel zwischen der z-Achse und AA, β der Winkel zwischen der x-Achse und der Projektion der Molekülachse auf die xy-Ebene.

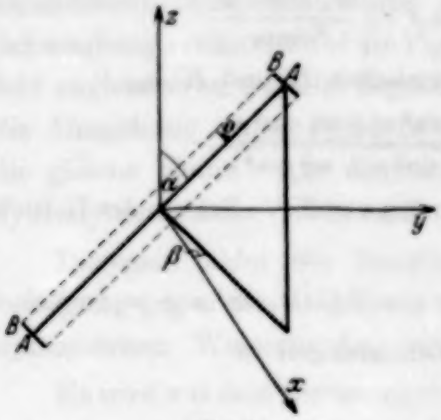


Fig. 5.

Bei Bestimmung der Winkelgeschwindigkeit im Strömungsfeld ist zu beachten, daß die z-Projektion von ϱ (Höhendifferenz zwischen B und A) $\varrho \sin\alpha$ ist und die Linie BB um AA rotiert. Hierbei beschreibt der Punkt B einen Kreis, dessen Tangente im höchsten Punkt (in bezug auf die Ebene xy) mit der x-Achse (Strömungsrichtung) den Winkel $(\pi/2 - \beta)$ bildet.

In der momentanen Lage — AA, BB und z-Achse in einer Ebene — entspricht dem Strömungsfeld für den Punkt B die lineare Geschwindigkeit $\varrho \frac{\mathrm{d}u_x}{\mathrm{d}z} \cdot \sin\alpha \,|\sin\beta|$. In allen anderen Lagen von BB wird aber die Geschwindigkeit kleiner sein, einmal infolge der geringeren Höhendifferenz, andererseits durch Änderung der Richtung der Kreistangente (vgl. auch Fig. 1, wo der Winkel ε sich auf die Kreisbewegung bezieht, wie sie B vollzieht). Es tritt dadurch der Faktor $\frac{1}{2}$ auf, so daß sich als Winkelgeschwindigkeit der Mittelwert von $\frac{1}{2} \frac{\mathrm{d}u_x}{\mathrm{d}z} \cdot \sin\alpha \,|\sin\beta|$ ergeben würde.

Die Mittelwertbildung über alle Richtungen ergibt nach Einführung des Hebelarmes δ

$$K_{\mathrm{rot}} = \frac{16}{3}\pi\eta a^2 c \cdot \frac{1}{\delta} \cdot \frac{1}{2} \frac{\mathrm{d}u_x}{\mathrm{d}z} \cdot \frac{1}{2\pi} \int_0^{\pi} \sin^2\alpha \,\mathrm{d}\alpha \int_0^{\pi} \sin\beta \,\mathrm{d}\beta$$

$$= \frac{4}{3}\pi\eta a c \cdot \frac{a}{\delta} \cdot \frac{\mathrm{d}u_x}{\mathrm{d}z} \,.$$

Also

$$\frac{K_{\mathrm{rot}}}{K_{\mathrm{trans}}} = \frac{4\pi\eta c \cdot a}{\delta\,(2w_1 + w_3)} \,,$$

oder

$$\eta = \eta_{\text{trans}} \left(1 + \frac{a}{\delta} \cdot \frac{1}{\dfrac{4}{\ln \dfrac{c}{a} + 1{,}193} + \dfrac{1}{\ln \dfrac{c}{a} + 0{,}193}} \right). \qquad (11)$$

Die vorstehenden Überlegungen gelten zunächst unter der Voraussetzung, daß *Dipolmomente* in den Molekülen fehlen oder sich in der Viskosität nicht wesentlich auswirken. Es ist aber auch noch auf die Fälle hinzuweisen, wo im Gaszustand oder in verdünnter Lösung eine Kompensation das Dipolmoment Null erzeugt, während in der Flüssigkeit die Molekülde formationen ein merkliches Dipolmoment erzeugen können.

Beispiele. *Massenverteilung* auf einer *Kugelschale* läßt sich bei CCl_4 in erster Näherung annehmen.

Zur Berechnung von $\eta_{\text{trans}}\,(v - \omega)$ wird r aus $\omega \cdot M$ genommen [ω aus Gleichung (2)], $\eta\,(v - \omega) = C$ [vgl. Gleichung (2)] empirisch bestimmt und nach Gleichung (7) ϱ ermittelt.

$\omega = 0{,}582$, $C = 4{,}43 \cdot 10^{-4}$ (Versuch von Titani (1927).

$$\eta_{\text{trans}}\,(v - \omega) = \frac{1}{3} \cdot \sqrt{\frac{8R}{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{T_e}{M}} \cdot r = \frac{1{,}455 \cdot 10^4}{3} \cdot 1{,}275 \cdot 3{,}27 \cdot 10^{-8} = 2{,}02 \cdot 10^{-4}.$$

Nun liegt der Mittelwert von δ für das *Tetraeder* zwischen dem für die Kugelschale berechneten Wert $= \frac{8}{3\pi} \cdot \varrho$ und dem Wert, den die Rotation um einen Valenzstrich des zentralen C-Atoms ergibt ($\varrho \cdot \sin 70{,}5^0$).

Aus

$$\frac{\eta_{\text{rot}}}{\eta_{\text{trans}}} = \frac{\mathfrak{M}}{\delta \cdot K_{\text{trans}}} = \frac{2}{3} \cdot \frac{r}{\delta}$$

ergibt sich

$$\eta = \eta_{\text{trans}} \left(1 + \frac{2}{3} \frac{r}{\delta} \right),$$

wobei δ zwischen den erwähnten Grenzen liegt.

Setzt man für $\delta = \frac{8}{3\pi} \cdot \varrho$ (Kugelwert), so ergibt sich aus

$$\frac{C}{\eta_{\text{trans}}\,(v - \omega)} - 1 = \frac{\pi}{4} \frac{r}{\varrho}$$

für $\varrho = 2{,}16$ Å.

Die untere Grenze für ϱ erhält man, indem man oben für $\delta = \varrho \cdot \sin 70{,}5^0$ einsetzt, also aus

$$\frac{C}{\eta_{\text{trans}}\,(v - \omega)} - 1 = \frac{2}{3} \frac{r}{\varrho \cdot \sin 70{,}5^0}$$

für $\varrho = 1{,}93$ Å. Der interferometrisch gemessene Wert für C—Cl $= 1{,}83$ Å.

Bei $SiCl_4$, $TiCl_4$ und $SnCl_4$, deren Viskosität von Herrn Dr. Paersch gemessen worden ist, findet man die in nachstehender Tabelle enthaltenen Zahlen:

	ω	$C \cdot 10^4$	$\eta_{trans}(v-\omega)\cdot 10^4$	r in Å	ϱ in Å (Kugelwert)	ϱ in Å [1] (interfer.)
$SiCl_4$	0,578	4,45	1,84	3,38	1,87	2,02
$TiCl_4$	0,525	4,35	1,89	3,40	2,05	2,21
$SnCl_4$	0,405	3,81	1,62	3,46	2,01	2,33

$\varrho_{Kugelwert}$ ist bereits um $\sim 10\% < \varrho_{interferometrisch}$, die untere Grenze wäre nochmals um $\sim 10\%$ niedriger, so daß bei diesen Stoffen — die im Gegensatz zu CCl_4 von H_2O leicht zersetzt werden — das kinetische Modell eine zu geringe Viskosität liefert[2]).

Hantelmoleküle [Gleichung (8)][3]).

	ω	C	$\varrho_{ber.}$	Halber Kernabstand aus Bandenspektren
Cl_2	0,518	$6{,}02 \cdot 10^{-4}$	0,945 Å	0,988 Å
J_2	0,2283	$5{,}41 \cdot 10^{-4}$	1,15	1,33
SO_2	0,557	$5{,}45 \cdot 10^{-4}$	1,31	$SO = 1{,}37$
CS_2	0,664	$4{,}71 \cdot 10^{-4}$	1,64	$CS = 1{,}58$

Ringförmige Moleküle. Als Beispiele dienen *Benzol* und *Pyridin*. Es wird angenommen, daß die H-Atome in der Ringebene liegen. Dann kommen für die Berechnung des Hebelarmes δ zwei Rotationsachsen in Betracht: 1. senkrecht auf die Ringebene ($\delta_\perp$) und 2. in der Ringebene ($\delta_\parallel$).

Unter der Voraussetzung, daß der Radius des Kohlenstoffringes beim Benzol 1,4 Å und der C—H-Abstand 1,08 Å beträgt, erhält man

$$\delta_\perp = \frac{r^2}{s} = 1{,}54\,\text{Å}$$

und

$$\delta_\parallel = \frac{\pi}{4} \cdot 1{,}54 = 1{,}21\,\text{Å}.$$

In diesen Grenzen sollte der Mittelwert von δ liegen.

---

[1]) Vgl. H. Mark in Stereochemie, herausgegeben von K. Freudenberg 1932/33, S. 91.

[2]) Das gleiche gilt für das gleichfalls wasserempfindliche CBr_4.

[3]) Bei Br_2, CO_2, HCN und H_2O ergibt sich keine Übereinstimmung; in den beiden letzten Fällen aus begreiflichen chemischen Gründen, bei Br_2 und CO_2 zeigen sich auch Abweichungen zwischen Fluiditäts- und Schmelzwärme, die auf eine Anomalie hinweisen. Bei Br_2 findet man (nach den Messungen von Steacie und Johnson 1925) $\omega = 0{,}280$, $C = 3{,}89 \cdot 10^{-4}$, daraus $\varrho_{ber} = 1{,}65$ Å, während der halbe Kernabstand = 1,10 Å.

Der Versuch (Meyer und Mylius) liefert.

$$\omega = 1{,}043, \qquad C = 6{,}13 \cdot 10^{-4},$$

$$\eta_{\text{trans}}\,(v - \omega) = 4{,}85 \cdot 10^{3} \cdot 1{,}89 \cdot 3{,}17 \cdot 10^{-8} = 2{,}90 \cdot 10^{-4}.$$

Aus (9) ergibt sich

$$\frac{C}{\eta_{\text{trans}}\,(v - \omega)} - 1 = 1{,}11 = \frac{16}{9\,\pi} \cdot \frac{3{,}17 \cdot 10^{-8}}{\delta}.$$

Danach ist $\delta = 1{,}62$ Å. Der Wert ist also etwas größer als der größere der beiden berechneten Grenzwerte (ähnlich wie bei CCl_4).

Bei *Pyridin* ergibt der Versuch

$$\omega = 0{,}95, \qquad C = 6{,}54 \cdot 10^{-4},$$

$$\eta_{\text{trans}}\,(v - \omega) = 4{,}85 \cdot 10^{3} \cdot 1{,}83 \cdot 3{,}09 \cdot 10^{-8} = 2{,}74 \cdot 10^{-4},$$

$$\frac{C}{\eta_{\text{trans}}\,(v - \omega)} - 1 = 1{,}39 = \frac{16}{9\,\pi} \cdot \frac{3{,}09 \cdot 10^{-8}}{\delta}.$$

Hieraus $\delta = 1{,}26$ Å. Der Wert ist also kleiner als bei Benzol, liegt aber noch zwischen beiden oben berechneten Grenzen. Man wird einen kleineren Ringradius als beim Benzol erwarten, da der C—N-Abstand kleiner angenommen werden muß als der von $C—C_{\text{arom}}$.

Stäbchen. Bei der Berechnung der Viskositätsformel ist angenommen worden, daß die Massenmittelpunkte auf zwei parallelen Geraden liegen.

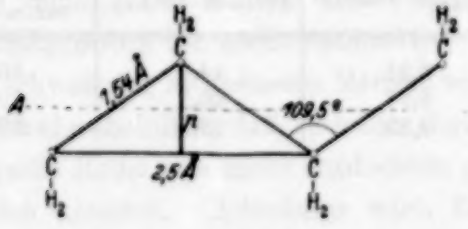


Fig. 6.

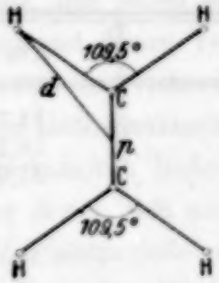


Fig. 7.

Als Beispiele mögen *Paraffinkohlenwasserstoffe*[1]) dienen, bei denen die schweren Kohlenstoffkerne auf zwei Parallelen liegen. Die beiden je zu einem Kohlenstoffkern gehörigen Wasserstoffatome sitzen in bekannter Weise an zwei Tetraederecken. Der Tetraederwinkel beträgt 109,5°. Die Fig. 6 und 7 geben näheren Aufschluß.

p ist der Abstand zwischen den mit C-Atomen besetzten Parallelen, d die Entfernung der H-Kerne von der Rotationsachse AA.

[1]) Die benutzten Daten verdanken wir Herrn Dr. Paersch.

Die Prüfung auf Übereinstimmung mit den röntgenographisch gewonnenen Daten geschieht hier in folgender Weise. Es wird zunächst der Abstand der beiden nächsten benachbarten C-Atome, die einander gegenüberliegen, aus der Röntgenbeobachtung zu 1,54 Å und der C—H-Abstand = 1,08 Å zugrunde gelegt. Hieraus folgt für $p = 1{,}54 \cdot \cos 54{,}7^0 = 0{,}89$ Å. In Gleichung (11) bedeutet δ für das einfache aus zwei Linien bestehende Modell den mittleren Hebelarm. Im vorliegenden Fall liegt dreidimensionale Massenverteilung vor, also $\delta = \tau^2/s$, wo τ den Trägheitsradius und s das durch die Masse dividierte lineare Axialmoment einer CH_2-Gruppe in bezug auf die Rotationsachse darstellt.

Nach Fig. 7 erhält man folgende Beziehungen für τ und s unter Berücksichtigung der Massenverhältnisse.

$$14\,\tau^2 = 12\left(\frac{p}{2}\right)^2 + 2\,d^2 = 6{,}2$$

$$14\,s = 12 \cdot \frac{p}{2} + 2\,d = 8{,}1$$

$$\delta = \frac{\tau^2}{s} = \frac{6{,}2}{8{,}1} = 0{,}765\,\text{Å}.$$

Dieser Wert von δ ist in Gleichung (11) einzusetzen, wobei zunächst für a und c die Abmessungen benutzt werden, die man für den festen Zustand aus den Röntgenstrahlen kennt. c wird aus den Röntgendaten entnommen; a aus den Röntgendaten ergibt 2,43 Å, dagegen erhält man aus $\omega M = a^2 \pi \cdot 2\,c \cdot N$ für $a = 2{,}67$ Å, ein Wert, den wir weiter benutzen.

	c in Å	$\eta_{trans}\,(\nu - \omega) \cdot 10^4$	$\eta\,(\nu - \omega) \cdot 10^4$ exp.	$\eta\,(\nu - \omega) \cdot 10^4$ ber. n. Gl. (11)
$C_{18}H_{38}$	11,7	6,21	14,3	16,5
$C_{22}H_{46}$	14,2	6,97	20,3	19,5
$C_{34}H_{70}$	21,9	9,02	28,5	28,0

Die Radioaktivität des Samariums.

Von **G. v. Hevesy, M. Pahl** und **R. Hosemann** in Freiburg i. Br.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 20. März 1933.)

Samariumpräparate senden eine bisher unbekannte α-Strahlung kurzer Reichweite aus. Die Eigenschaften der Strahlen werden mit Hilfe der Geigerschen Zählanordnungen untersucht.

In den früheren Jahren der radioaktiven Forschung neigte man dazu, keinen prinzipiellen Unterschied zwischen den radioaktiven und den nichtradioaktiven Elementen zu machen, wobei man den letzteren eine außerordentlich lange Periode zuschrieb. Diese Auffassung machte später einer anderen Platz, nach welcher die radioaktiven Elemente von den „gewöhnlichen" Elementen prinzipiell verschieden sein sollten. Eine wichtige Stütze erhielt diese Auffassung durch Astons Ermittlung der Packungsanteile der Elemente und aus der aus diesen gezogenen Folgerung, wonach der Zerfall der schweren Atome unter Energieabgabe erfolgt, wogegen die der leichten Atome einen Energieaufwand verlangt. Außer den genannten gibt es jedoch noch eine dritte Betrachtungsweise, nämlich die folgende: Während das Hauptisotop der leichteren Elemente der letztgenannten Gesetzmäßigkeit gehorcht, kann ein eventuell nur in ganz geringen Mengen vorhandenes Isotop einen solchen Kernbau haben, der einen spontanen Zerfall zuläßt. Das Kalium bietet bereits ein Beispiel dieses Verhaltens. Das Hauptisotop ist nicht radioaktiv, die Aktivität ist vielmehr einem etwas schwereren, in kleineren Mengen vorhandenen Isotop zuzuschreiben[1]). Es ist wahrscheinlich, daß es außer den bereits bekannten Isotopen noch eine große Reihe von nicht entdeckten gibt, unter denen sich auch aktive befinden könnten. Allerdings wird, falls die Zerfallsperiode sehr groß und der prozentische Anteil des Isotops am Aufbau des Mischelements klein ist, der Nachweis der Aktivität auf große Schwierigkeiten stoßen. Ist andererseits die Periode verhältnismäßig kurz, so ist wieder der größte Teil des betreffenden Isotops bereits zerfallen. Diese Überlegungen machen es verständlich, daß der Nachweis der eventuellen Aktivität der gewöhnlichen Elemente infolge des Vorhandenseins eines aktiven Isotops auf große Schwierigkeit stößt. Wir haben uns bei der Untersuchung der Radioaktivität

[1]) Zu diesem Ergebnis führt der Vergleich der Verbindungsgewichte einerseits und der Aktivitäten andererseits, welche das normale und das durch partielle Trennung gewonnene „schwere" Kalium aufweist. (G. v. Hevesy, W. Seith u. M. Pahl, ZS. f. phys. Chem., Bodenstein-Festband, S. 309, 1931.)

gewöhnlicher Elemente Stoffen zugewandt, die nicht leicht in metallischem Zustande zugänglich sind. Die leicht zugänglichen Metalle wurden ja im Rahmen der Geigerschen Zählrohruntersuchungen und zum Teil auch von Hoffmann und seinen Schülern bereits untersucht. Wir wandten uns zunächst den seltenen Erden zu und wir haben die Untersuchung mit dem Nachbarelement der noch unbekannten seltenen Erde der Ordnungszahl 61, nämlich dem Samarium (62) begonnen und haben dann die Untersuchung auf alle übrigen seltenen Erden mit der Ausnahme des Thuliums (69) ausgedehnt.

Meßmethoden. Da uns von den meisten seltenen Erden nur kleine Substanzmengen zur Verfügung standen, haben wir zunächst mit dem Spitzenzähler gearbeitet. Dieser hatte die folgenden Maße: Länge = 4 cm, Durchmesser = 2,4 cm, Durchmesser der Platinspitze 0,13 mm, Abstand der Spitze von der Stirnfläche 1,5 cm, Dicke der Stirnfolie 0,5 μ Al. Die natürliche Stoßzahl des Zählers war im Mittel 6 bis 7 pro Minute. Die Zählspannung wurde anfänglich einer Gleichrichteranlage, später zwecks besserer Konstanz ausschließlich einem Satz Anodenbatterien entnommen. Sie betrug etwa 2100 Volt. Der negative Pol lag am Zählergehäuse. Der Auslösebereich war etwa 50 Volt breit.

Es ergab sich, daß ein Papierzylinder, den man in den Zähler schob und damit die Messingwand bedeckte, verbreiternd auf den Zählbereich wirkte. Das Anbringen von Papier im Zählrohr ist jedoch nicht ratsam, da unübersichtliche Effekte auftreten. Die Zählstöße wurden einem 2-Röhren-Widerstandsverstärker zugeleitet, der einen Telephonzähler antrieb. Die auszählbare Fläche betrug mindestens 2 cm^2. Die Bestimmung erfolgte so, daß kreisrunde Pastillen aus demselben aktiven Material verschieden großer Oberfläche jeweils konzentrisch unter den Zähler gelegt wurden. Wir fanden die Aktivitäten den Flächen proportional, wie folgende Tabelle zeigt:

Oberfläche der Pastille cm^2	Aktivität
0,31	1,3
1,04	4,5
2,01	9,0

Zu den Spitzenzählermessungen wurden die Substanzen erst möglichst fein gepulvert, dann eine Schicht von etwa 0,5 mm Dicke auf eine Unterlage ausgebreitet, die Oberfläche plattgedrückt und so nahe als möglich an die dünne Stirnfolie des Zählers gebracht. Über den Zähler (Fig. 1)

war ein Ring R geschoben, gegen den die Unterlage drückte. Mit dieser Anordnung wurden alle Spitzenzählermessungen ausgeführt mit Ausnahme einiger, wo die Substanz im Zähler selbst sich befand. Doch waren die letzteren nicht vergleichbar. Die Substanz wurde im Innern auf der Stirnfläche ausgebreitet, aufgeschlemmt, aus Lösung eingedampft oder zu dünnen Pastillen gepreßt und in den Zähler gelegt. So ergaben z. B. 4 mg Kalium noch 2 Teilchen/Minute. Die natürliche Zahl wurde nach Einbringen von chemisch ähnlichen, inaktiven Substanzen bestimmt, z. B. NaCl, $Pr_2(SO_4)_3$, Sb_2O_3. In keinem Falle war hierbei die natürliche Zahl größer, als wenn keine Substanz im Zähler war. Jedoch durfte die Substanz nicht hygroskopisch sein. Eine absichtlich befeuchtete Pastille setzte die Zählfähigkeit herab. Wir machten lediglich qualitative Beobachtungen mit Substanzen, die im Zähler untergebracht waren, um uns von der Abwesenheit einer sehr weichen Strahlung zu überzeugen; bei quantitativen Messungen haben wir die Substanz stets außerhalb des abgeschlossenen Zählers untergebracht.

Fig. 1.
Spitzenzähler.

Tabelle 1. Radioaktivität von Samariumoxydpräparaten verschiedener Herkunft.

Herkunft	Aktivität
v. Auer	12,8
Rolla	12,7
Piccardi	13,0
Auer-Gesellschaft	12,8

Wir haben eine Reihe von Samariumpräparaten, die in der Form von Oxyd oder Octohydrosulfat vorlagen, untersucht, die uns von verschiedenen Seiten, nämlich vom verstorbenen Freiherrn von Auer, von den Professoren Rolla und Piccardi und von Dr. Ph. Hoernes und der Deutschen Gasglühlicht-Auergesellschaft zur Verfügung gestellt worden waren. Alle Präparate zeigten innerhalb der Versuchsfehler dieselbe Aktivität (vgl. Tabelle 1), eine Feststellung, die bereits dafür sprach, daß die gemessene Aktivität nicht einer zufällig vorhandenen radioaktiven Verunreinigung zuzuschreiben ist. Beim Vergleich der Präparate mußte darauf geachtet werden, daß diese dieselbe Konsistenz aufwiesen, d. h. daß das Oxyd stets auf dieselbe Weise hergestellt und geglüht wurde. Während die übrigen Präparate von den verschiedenen genannten Forschern durch fraktionierte Kristallisation der Magnesium-Doppelnitrate gewonnen worden sind, wurde das als Piccardi bezeichnete Präparat durch Kristallisation der Bromate hergestellt. Um uns weiter zu vergewissern, daß die Aktivität des Sa-

mariums nicht von der Gegenwart einer bekannten radioaktiven Substanz im Präparat herrühren kann, haben wir die folgenden chemischen Operationen mit dem Samarium vorgenommen, die Herr Dr. R. Hobbie mit großer Sorgfalt ausgeführt hat:

a) Zusatz von Bariumnitrat und *Ausfällen des Bariumsulfats*, um das Radium und seine Isotope zu entfernen;

b) Zusatz von Zirkonylnitrat und *Ausfällen des Zirkonyljodats bzw. Phosphats*, um das Thorium und seine Isotope, sowie das Protaktinium und seine Isotope zu entfernen;

c) Zusatz von Bleinitrat und *Ausfällen des Bleisulfids*, um die Isotope des Bleies und Wismuts zu entfernen.

Mit Hilfe der genannten Operationen wurden auch die Zerfallsprodukte des Aktiniums entfernt, das Zurückbleiben der seltenen Erde Aktinium war ohne Belang, da der Zerfall dieses Elements ohne nachweisbare Strahlung stattfindet und die Nachbildung des aktiven Niederschlags recht langsam (Halbwertszeit des Radioaktiniums = 18 Tage) erfolgt. Eine nennenswerte Beeinflussung der Aktivität des Samariums durch die ausgeführten chemischen Operationen erfolgte nicht, die Gesamtaktivität der abgeschiedenen Fraktionen betrug nur gegen 1% der Samariumaktivität. Die weitgehende Wirksamkeit der chemischen Reinigungsprozesse geht unter anderem daraus hervor, daß wir eine außerordentlich aktive und deshalb nicht mehr zählbare Probe einer Mutterlauge der Samariumdarstellung durch chemische Reinigung fast inaktiv machen konnten. Nach der Reinigung war die Aktivität der Mutterlauge weniger als 10% der Aktivität des reinen Sm_2O_3. Eine röntgenspektroskopische Untersuchung ergab, daß die Mutterlauge tatsächlich nur 6% Sm enthielt. Die Aktivität der Mutterlauge fand sich in den abgetrennten ($BaSO_4$ usw.)-Fraktionen wieder; sie rührte in der Hauptsache von Thorium und Radium her. Wir haben ferner Fraktionen der Samariumkristallisation sowohl nach der Gadoliniumseite wie auch nach der Neodymseite zu untersucht. Diese Untersuchungen haben wir hauptsächlich aus dem folgenden Grunde ausgeführt. Es liegt auf der Hand, die Frage zu untersuchen, ob die von uns gemessene Aktivität nicht von der Gegenwart des Elementes 61 herrührt, von dem wir nur so viel wissen, daß es außerordentlich selten und deshalb noch nicht bekannt ist. In diesem Falle sollte sich bei der Fraktionierung der Doppelnitrate bzw. Bromate das Element 61 und damit die Aktivität wahrscheinlich entweder in den nach dem Neodym oder in den nach dem Europium zu liegenden Fraktionen anreichern. Wir fanden jedoch die Aktivität innerhalb der

Versuchsfehler proportional dem Samariumgehalt. Die Möglichkeit, daß die Aktivität des Samariums vom Element 61 herrührt, läßt sich noch nicht vollständig ausschließen; es ist nämlich unwahrscheinlich, jedoch denkbar, daß die Fraktionierung der Salze zu keiner 10%igen Verschiebung des Samarium : 61-Verhältnisses geführt hat. In diesem Falle könnte die Radioaktivität des Präparates von der Gegenwart des Elementes 61 herrühren.

Daß die gefundene Aktivität eine bisher unbekannte ist, das konnten wir zu Beginn unserer Untersuchung bereits durch Messung der Durchdringungsfähigkeit der Strahlung feststellen. Die Intensität der Samariumstrahlung geht nach Durchgang von 5,5 μ Aluminium auf 4% ihres ursprünglichen Wertes zurück, die Halbwertsdicke fanden wir zu 1,3 μ Al. Von bisher bekannten Strahlen hat allein die β-Strahlung des RaD ein so geringes Durchdringungsvermögen. Von diesem Element kann jedoch außer den bereits besprochenen chemischen Gründen die Strahlung schon deshalb nicht herrühren, weil die aus RaD bald entstehenden Zerfallsprodukte viel durchdringendere Strahlen von ähnlicher Intensität wie das RaD aussenden müßten und solche nicht nachgewiesen werden konnten. Ferner ist es uns mit Hilfe der Methode von Geiger und Klemperer (Multiplikationszählung) gelungen, nachzuweisen, daß es sich um α-Strahlung handelt. Wohl erlitt die Stoßzahl beim Übergang vom Auslösebereich zum Multiplikationsbereich eine Abnahme (infolge Änderung des wirksamen Zählraumes mit der Spannung), doch zeigte ein Poloniumpräparat dasselbe Verhalten. Als Verhältnis der Stoßzahl im Auslösebereich und Multiplikationsbereich fanden wir beim Spitzenzähler 3 : 1 und in dem noch zu beschreibenden Apparat, der zur Reichweitenmessung diente, 1,3 : 1, sowohl für die Samarium- wie für die Poloniumstrahlung. Eine wesentliche β-Strahlung kann demnach neben der α-Strahlung nicht vorliegen. Zur Ermittlung der Reichweite des Poloniums in Luft verwendeten wir eine Zählrohranordnung, auf die Herr Prof. H. Geiger uns freundlicherweise aufmerksam gemacht hat[1]) und die im folgenden kurz beschrieben wird.

Reichweitemessung. Der zur Ermittlung der Reichweite verwendete Apparat besteht im wesentlichen aus einem Zählrohr mit durchlöcherter Wand, konzentrisch um das Zählrohr steht ein Messingzylinder, auf dem die zu untersuchende Substanz aufgeschlemmt wird. Diese Anordnung befindet sich unter einer Glasglocke; das Ganze ist evakuierbar. Für scharfes

[1]) E. Ludwig, Dissertation Tübingen 1932; vgl. auch Handb. d. Phys. 2. Aufl., Bd. XXII [2], 194, 1933.

Trocknen wird gesorgt; die Variation des Luftdrucks verändert die Reichweite. Unsere Apparatur hatte folgende Ausmaße:

Höhe des Zählrohrs	100	mm
Äußerer Durchmesser	25	„
Wandstärke	1	„
Anzahl der Löcher von 1,8 mm Durchmesser	800	
Durchmesser des Zähldrahtes	0,2, 0,15, 0,1	mm
Innere Durchmesser der verschiedenen Zylinder, die als Träger der aktiven Substanz dienten	29	„
	75	„
	130	„

An einem drehbaren konischen Schliff in der Grundplatte konnte ein aktives Präparat zur Kontrolle des Zählrohrs angebracht werden, dessen Strahlen durch ein Loch im Substanzzylinder zum Zählrohr gelangten. Das Präparat bestand aus einem Stückchen Radioblei. Es war auf ein inaktives Pb-Stück aufgeklebt und dieses wiederum an ein Hartgummistäbchen gekittet, welches im drehbaren Schliff steckte.

Mit dieser Apparatur arbeiteten wir stets im Multiplikationsbereich. Fig. 2 gibt für verschiedene Zähldrähte die Spannungsdruckkurven. Für

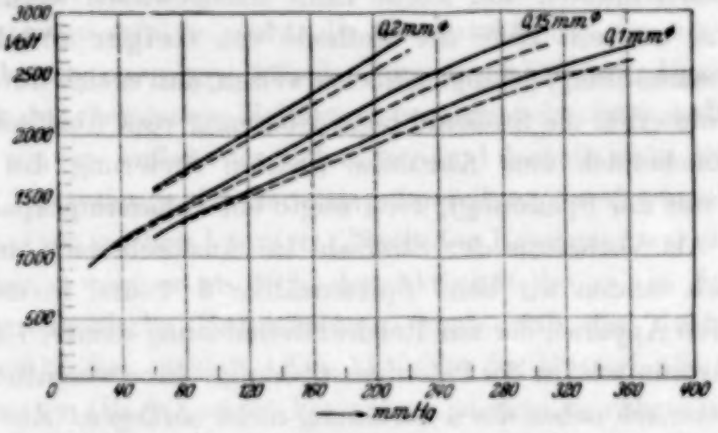


Fig. 2. Druckspannungskurven des Multiplikationsbereiches für verschieden dicke Drähte. ——— obere Grenze. - - - - - - - untere Grenze.

jede Drahtdicke sind zwei Kurven angegeben, zwischen denen der Multiplikationsbereich liegt. Man sieht, daß er mit wachsendem Druck größer wird.

Infolge der geringen Intensität der Samariumstrahlung mußten wir auf die optimalen Bedingungen der scharfen Erfassung der Endreichweite verzichten, nämlich auf das Arbeiten mit unendlich dünner Samariumschicht und mit parallelen Strahlenbündeln. Die von uns ermittelte Reichweite dürfte möglicherweise aus diesem Grunde etwas zu kurz ausgefallen sein. Fig. 3 zeigt die erhaltene Reichweitenkurve. Versuche, bei denen die Versuchsbedingungen (Durchmesser des die Substanz tragenden Zylinders,

des Luftdrucks, der Zählspannung und Drahtmessers) innerhalb weiter Grenzen variiert worden waren, ergaben denselben Wert von 1,13 ± 0,04 cm bei 15° und 1 Atm.

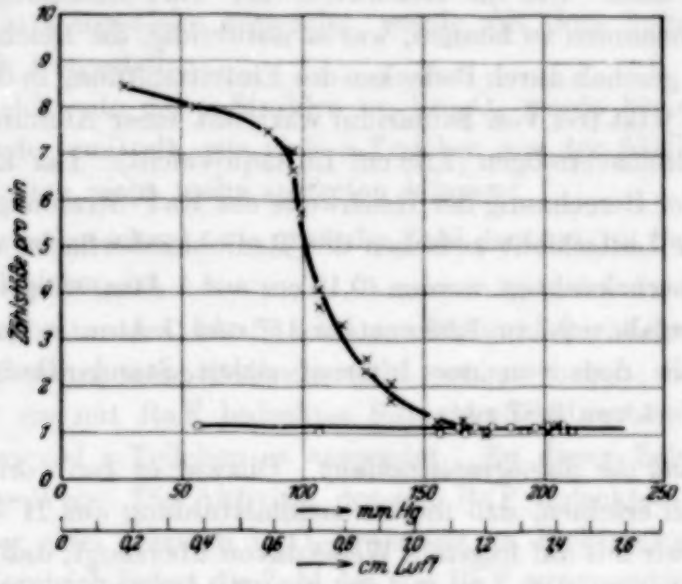


Fig. 3. Absorptionskurve der Sm-Strahlung in Luft. -×-×-×- Sm auf Messingzylinder von 130 mm Durchmesser. -·-·-·- natürliche Zahl ohne Samarium.

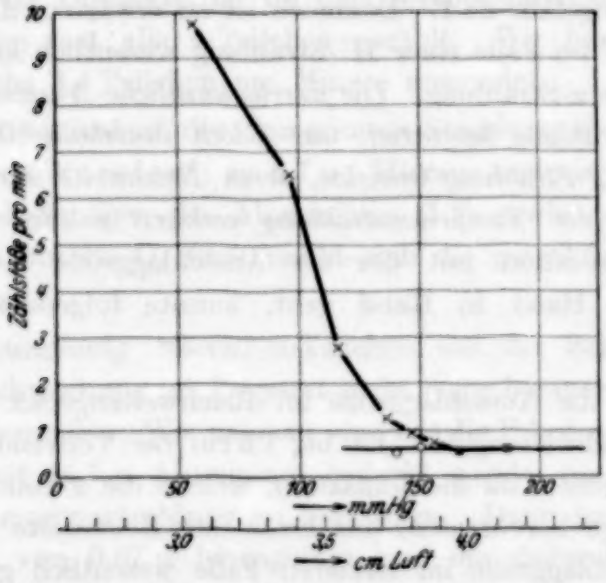


Fig. 4. Reichweitenkurve von Polonium. -×-×-×- Po bereits durch 15,5 μ Al geschwächt. -·-·-·- natürliche Zahl. (Die dem Po abgewandte Hälfte des Zählrohrs ist mit Al bedeckt. Daher ist die natürliche Zahl kleiner. Die Po-α-Strahlung geht durch eine Öffnung von 1 cm Durchmesser, die sich im Messingzylinder von 130 mm Durchmesser befindet. Die Öffnung ist mit 15,5 μ Al bedeckt.)

Zur Kontrolle der obigen Messungen haben wir in derselben Apparatur die Reichweite der α-Strahlung von Ra F bestimmt. Das Ra F war im Radioblei eingebettet, das, wie bereits erwähnt, stets als Kontrollpräparat zur Verwendung kam. Um die Reichweite der Ra F-Strahlung in unserer Apparatur bestimmen zu können, war es notwendig, die Reichweite zu verkürzen. Dies geschah durch Bedecken der Eintrittsöffnung in den Substanzzylinder (der jetzt frei von Samarium war) mit einer Aluminiumfolie von bekanntem Bremsvermögen (2,58 cm Luftäquivalent). Das Ergebnis zeigt Fig. 4. Bei der Berechnung der Reichweite der Ra F-Strahlung mußte noch die Dicke der Luftschicht zwischen der Radiobleioberfläche und der Aluminiumfolie berücksichtigt werden (0,18 cm auf 1 Atm. umgerechnet). Die Reichweite ergab sich zu 3,89 cm bei 15° und 1 Atm. in guter Übereinstimmung mit dem von der Internationalen Standardkommission angegebenen Wert von 3,87 cm.

Ionisierung der Samariumstrahlung. Obzwar es von vornherein nicht wahrscheinlich erschien, daß die Samariumstrahlung aus H^+-Teilchen besteht, haben wir uns auf folgende Weise davon überzeugt, daß es sich nicht um H^+-Strahlen handelt. Die Größe des Elektrometerausschlags bei den Zählversuchen im Multiplikationsbereich ist ungefähr porportional der Primärionisation, die das Teilchen im Zählrohr hervorruft. Das Verhältnis der von α-Teilchen und H^+-Teilchen[1]) gleicher Geschwindigkeit verursachten Ionisation ist ungefähr 3 : 1. Demnach ist zu erwarten, daß die Elektrometerausschläge im Falle einer H^+-Strahlung wesentlich kleiner ausfallen, als in dem einer α-Strahlung. *Die durchschnittliche Ausschlaggröße, welche die Samariumstrahlung hervorrief, war jedoch innerhalb* 10% *dieselbe wie die von der* Ra F-*Strahlung bewirkte, deren Reichweite durch Aluminiumfolien auf die der Samariumstrahlung verkürzt wurde.* Daß die Zunahme der Ionisation mit der der Ausschlaggröße bei unserer Versuchsanordnung Hand in Hand geht, konnte folgendermaßen gezeigt werden:

Wir haben die Ausschlaggröße im Reichweitengebiet 2,6 bis 3,1 cm mit der im Reichweitengebiet 1,1 bis 1,6 cm bei Verwendung von Ra F-Strahlung verglichen, da die Ionisation, welche die α-Teilchen pro Zentimeter Bahnlänge hervorrufen, am Ende der Reichweite stark ansteigt, sollte die Ausschlaggröße im letzteren Falle wesentlich größer ausfallen als im ersteren; wir fanden in der Tat das Ausschlagverhältnis gleich 2,5 : 1.

[1]) Vgl. z. B. J. Schintelmeister, Wien. Ber. **141** [2a], 539, 1932.

Die Halbwertszeit. Die Ermittlung der Zahl von α-Teilchen, die 1 g Samarium pro Sekunde aussendet, ermöglicht die Halbwertszeit zu berechnen. Wir gingen folgendermaßen vor:

a) Die Zahl der α-Teilchen, die Sm_2O_3 von 1 cm^2 Oberfläche und mindestens Sättigungsdicke aussendet, wurde mit dem Spitzenzähler im Auslösebereich festgestellt;

b) die Reichweite der α-Strahlen im Sm_2O_3 wurde berechnet;

c) es wurde ermittelt, wie viele α-Teilchen aus der Sättigungsschicht infolge Absorption nicht mehr austreten können;

d) es wurde berechnet, wie groß die Zahl der von 1 g Samarium ausgesandten α-Teilchen ist.

a) Um zu bestimmen, ob die aus der obersten Schicht des Sm_2O_3 austretenden α-Teilchen quantitativ gezählt werden, haben wir unter den Spitzenzähler ein mit RaF bedecktes Silberblech gebracht, von dem bekannt war, wieviel α-Teilchen es aussendet. Zu dieser Zahl kamen wir auf folgendem Wege: Die Aktivität des mit RaF bedeckten Silberbleches wurde mit der eines α-satten U_3O_8-Präparats im Elektroskop verglichen. Ein solcher Vergleich liefert die Zahl der von RaF ausgesandten α-Teilchen. Da das Silberblech viel zu aktiv war, um es unter dem Spitzenzähler zu messen, wurde es zerschnitten und jedes Stück einzeln gemessen. Gefunden wurden 312 Stöße pro Quadratzentimeter und Minute. Auf Grund des Vergleichs mit der Uranaktivität im Elektroskop waren 325 zu erwarten. Demnach werden fast alle α-Teilchen gezählt. Wir fanden, daß 1 cm^2 Sm_2O_3-Oberfläche 3,4 Teilchen pro Minute aussendet.

b) Das Luftäquivalent der Samarium-α-Strahlung in Aluminium berechnet sich nach Marsden[1]) zu 6,7 μ. Hieraus und aus dem bekannten atomaren Bremsvermögen des Aluminiums (1,3) sowie dem molekularen Bremsvermögen des Sa_2O_3 (9,6) ergibt sich die gesuchte Reichweite im Sm_2O_3 zu 4,5 μ.

c) Die Bestimmung wieviel α-Teilchen aus der Schicht von 4,5 μ Dicke infolge Schwächung im Präparat nicht mehr herausgelangen können, erfolgte folgendermaßen: Wir nahmen eine mit RaF bedeckte Silberfläche, die zunächst mit 16,7 μ Aluminium bedeckt wurde, um die Reichweite auf die der Samariumstrahlung zu verkürzen. Dann haben wir je eine Aluminiumfolie von 0,67 μ hinzugefügt und die dadurch bewirkte Abnahme der Teilchenzahl Punkt für Punkt bis zum Ende der Reichweite bestimmt. Hieraus berechnen wir den Anteil der Teilchen,

[1]) E. Marsden u. A. Richardson, Phil. Mag. (6) **25**, 184, 1913.

der von einer bestimmten Schichtdicke an nicht mehr herauszudringen vermag. Der Korrektionsfaktor ergibt sich zu 1,89.

d) Da aus 4,5 μ Tiefe und 1 cm^2 Fläche insgesamt 6,4 Teilchen pro Minute ausgesandt werden, emittiert 1 g Sm_2O_3, dessen Dichte 7,2 beträgt, beiderseitig 4000 Teilchen und 1 g Samarium 4500 Teilchen pro Minute.

Um aus dieser Zahl zur Halbwertszeit zu gelangen, muß noch berücksichtigt werden, daß mit der Zeit das Samarium zerfällt, was eine Korrektion von + 38% bedingt. Wir erhalten für die Halbwertszeit $1{,}2 \cdot 10^{12}$ Jahre und für die Zerfallskonstante (λ) $1{,}9 \cdot 10^{-20}$ sec^{-1}. Die auf Gramm bezogenen Aktivitäten des Urans und Samariums verhalten sich wie 270 : 1. Sollte nicht das gesamte Samarium am Zerfall teilnehmen, sondern nur ein Teil (eines der Samariumisotope), so hätten wir die obige Halbwertszeit durch die prozentische Konzentration des aktiven Isotops zu dividieren.

Im Gegensatz zur obigen Überlegung liefert die auf Grund der Geiger-Nuttal-Beziehung berechnete Periode die Halbwertszeit der radioaktiven Isotope und nicht die des etwaigen Isotopengemisches. Der Vergleich des aus den Zählversuchen und des auf Grund der Geiger-Nuttal-Beziehung ermittelten Wertes liefert somit die Konzentration der radioaktiven Isotopen. Extrapolationen der Geiger-Nuttalschen Geraden liefern außerordentlich hohe Werte für die Periode des Samariums. Eine so weitgehende Extrapolation ist jedoch nicht statthaft, vielmehr ist es empfehlenswert, zur Berechnung der Periode des Samariums die Formel heranzuziehen in die Gamow die Geiger-Nuttal-Beziehung kleidet[1]). Nach der letzteren ist $\log \lambda = 20{,}46 - 1{,}191 \cdot 10^9 \cdot \frac{Z-2}{v} + 4{,}08 \cdot 10^6 \sqrt{Z-2}\,\sqrt{r_0}$, wo λ = Zerfallskonstante in Sekunden, Z = Ordnungszahl, r_0 = Kernradius ist. Für v ergibt sich aus der Reichweite auf Grund der Geigerschen Beziehung $1{,}05 \cdot 10^9$ cm. Den Wert von r_0 kennen wir nicht, doch dürfte der Radius des Samariumkernes kaum größer als $8 \cdot 10^{-13}$ cm und kaum kleiner als $6 \cdot 10^{-13}$ cm sein. Setzt man diese Grenzwerte in die obige Formel ein, so erhält man für $T = 10^{12}$ bzw. 10^{14} Jahre. Die Anwendbarkeit der Gamowschen Formel auf Elemente, deren Ordnungszahl wesentlich geringer ist als die der Glieder der Zerfallsreihen ist noch nicht erprobt; der Annahme über die Größe des Kernradius haftet ferner eine Unbestimmtheit an. Aus diesen Gründen ist das obige Ergebnis mit Vorsicht aufzunehmen, doch macht dieses es wahrscheinlich, daß die Aktivität des Samariums nicht

[1]) Eine sehr ähnliche Berechnung wurde auch von Herrn Haxel in Tübingen ausgeführt und uns freundlicherweise von Herrn Prof. Geiger mitgeteilt.

einem nur in Spuren vorliegenden aktiven Isotopen zuzuschreiben ist, da ja im letzteren Falle die aus der obigen Formel errechnete Halbwertszeit wesentlich *kleiner* sein müßte als die aus der Zahl der emittierten Teilchen bestimmte.

Die pleochroitischen Höfe sind bekanntlich der färbenden Wirkung von α-Strahlen zuzuschreiben, und es läßt sich aus dem Hofdurchmesser auf die Reichweite der α-Teilchen schließen. Vor einigen Jahren haben Joly[1]) sowie Iimori und Yoshimura[2]) in Biotiten Höfe von außerordentlich geringem Durchmesser festgestellt und aus deren Ausdehnung gefolgert, daß sie von α-Teilchen der Reichweite von 1,2 cm Luftäquivalent herrühren. Es ist möglich, daß diese Zentren, aus denen die α-Strahlen kurzer Reichweite ausgingen, einen verhältnismäßig hohen Samariumgehalt hatten und daß hier eine Wirkung der α-Strahlen des Samariums vorliegt.

γ-Strahlen-Messungen am Samarium. Obzwar wenig Hoffnung vorhanden war, die Aussendung von γ-Strahlen feststellen zu können, da ja die Intensität der α-Strahlung des Samariums bereits eine sehr geringe ist, haben wir doch beim Samarium nach γ-Strahlen gesucht. Wir wendeten zu diesem Zwecke 5 kg Sm_2O_3 an, die wir dem großen Entgegenkommen der Deutschen Gasglühlicht-Auergesellschaft verdanken. Das Sm_2O_3 war konzentrisch um ein Zählrohr herum angebracht. Das Zählrohr hatte eine Länge von 20 cm, eine wirksame Zählfläche von 180 cm^2, eine Wandstärke von 0,5 mm und bestand aus Messing. Die Apparatur war mit Eisenblöcken von 10 cm Dicke geschützt. Die durch die Anwesenheit des Samariums bewirkte Stoßzahl betrug 14 pro Minute. Bei der Ermittlung der natürlichen Zahl (23 pro Minute) ersetzten wir das Sm_2O_3 durch eine Schicht von Eisenspänen gleichen Absorptionsvermögens. Variation der Schichtdicke ergab, daß das Durchdringungsvermögen der Strahlung ähnlich ist, wie das der durchdringenden γ-Strahlung des Radiums. Diese Feststellung legt die Möglichkeit nahe, daß die gefundene schwache γ-Strahlung von der Anwesenheit von Spuren von Radium oder Thorium im Sm_2O_3 herrührt. α-Strahl-Messungen haben die Anwesenheit solcher Spuren angezeigt. Erst nach der Entfernung der letzteren auf chemischem Wege kann entschieden werden, ob die von uns festgestellte γ-Strahlung vom Samarium herrührt oder nicht.

Die Radioaktivität der übrigen seltenen Erden. Wir haben Hand in Hand mit der Untersuchung des Samariums auch die übrigen seltenen Erden (mit Ausnahme des Thuliums) auf Radioaktivität geprüft. Ver-

[1]) J. Joly, Proc. Roy. Soc. London (A) **102**, 682, 1923.
[2]) S. Iimori u. J. Yoshimura, Sc. Pap. Phys. Chem. Res. Tokyo **5**, 11, 1926.

schiedene Präparate, die wir größtenteils vom verstorbenen Freiherrn von Auer erhielten[1]), zeigten zum Teil eine starke Aktivität. In allen Fällen konnte die Aktivität auf chemischem Wege entfernt werden und bereits die Härte der festgestellten Strahlung machte das Vorliegen von radioaktiven Verunreinigungen wahrscheinlich[2]). Im Falle eines Terbiumperoxydpräparats gelang uns sogar die Sammlung eines aktiven Niederschlags, den wir als den von Aktinium identifizieren konnten. In einzelnen Fällen, z. B. im Falle des Dysprosiumoxyds, blieb auch nach der chemischen Reinigung eine geringe Aktivität zurück; wie weit diese Aktivität der betreffenden seltenen Erde zukommt, konnte bis jetzt nicht entschieden werden. Jedenfalls ist von den untersuchten seltenen Erden keine so stark aktiv wie das Samarium.

Es sei an dieser Stelle die Bemerkung erlaubt, daß das Verdienst so vieler Fortschritte auf dem Gebiet der Radioaktivität, darunter auch der Auffindung der Radioaktivität des Samariums in erster Linie Prof. H. Geiger zukommt, der mit dem Zählrohr und dem Spitzenzähler der Physik Meßinstrumente von weitgehendster Bedeutung gebracht hat.

Zusammenfassung. Samarium sendet α-Teilchen von 1,13 cm Luftreichweite bei 15° aus, entsprechend einer Geschwindigkeit von $1{,}05 \cdot 10^9$ cm sec^{-1}.

Die Zahl der von 1 g Samarium ausgesandten α-Teilchen beträgt 75 pro sec. Daraus berechnet sich die Halbwertszeit $T = 1{,}2 \cdot 10^{12}$ Jahre. Das Samarium ist demnach 270mal schwächer aktiv als Uran vom gleichen Gewicht.

Die auf Grund der Geiger-Nuttal-Gamowschen Beziehung berechnete Halbwertszeit liegt zwischen 10^{12} und 10^{14} Jahren. Der Vergleich der auf den zwei verschiedenen Wegen berechneten Halbwertzeiten macht es wahrscheinlich, daß die Radioaktivität des Samariums nicht einem nur in geringen Spuren vorhandenen Bestandteil zuzuschreiben ist.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei für die Unterstützung dieser Untersuchung verbindlichst gedankt.

Freiburg i. Br., Institut für physikalische Chemie der Universität.

[1]) Herrn Prof. Dr. W. Prandtl sind wir für die Überlassung eines Dysprosiumpräparats zu großem Dank verpflichtet.

[2]) Die starke Aktivität von Lanthan und Neodym, über die Lettie und Latimer mit Vorbehalt berichten, ist gleichfalls solchen Verunreinigungen zuzuschreiben. Die letzteren (Journ. Amer. Chem. Soc. **55**, 433, 1933) finden, daß die Aktivität des Lanthans etwa dreimal so stark ist wie die des Samariums, und die des Neodyms soll die des Samariums erreichen.

Zugversuche an Kupfer–Nickelkristallen[1]).

Von **E. Osswald** in Stuttgart.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 16. März 1933.)

Herstellung der Einkristalle der vollständigen Mischkristallreihe im Hochfrequenzvakuumofen. Röntgenographische Bestimmung der Orientierung der Kristallachse. Unsymmetrischer Verlauf der Streckgrenzen über der Konzentration der Legierungen. Durchführung des Zugversuchs bis zum Bruch.

Die einfachsten Verhältnisse beim Zugversuch mit Metallen treten auf, wenn die Proben in Form von Einkristallen vorliegen. Ausgeschaltet sind dann alle diejenigen Verwicklungen, die bei vielkristallinem Versuchsmaterial herrühren von der Behinderung jedes einzelnen Kristallites in der Verformung durch die umliegenden Kristallite, also von der Korngröße und der mehr oder weniger voneinander abweichenden kristallographischen Orientierung der kohärenten Gitterbereiche einerseits und unter Umständen einer die einzelnen Kristallite verbindenden gitterfremden Korngrenzensubstanz andererseits.

Insbesondere ist es möglich, die Vorgänge beim Ziehen von Kristallen mit kubisch-flächenzentriertem und solchen mit hexagonalem Gitter wenigstens bis zum Auftreten der zum Bruch führenden Einschnürung vollständig zu beherrschen. Es sind also hier die für die plastische Verformung maßgebenden Größen, wie die Art der Verformung des Gitters (Lage der Gleitsysteme im Gitter), die Lage der Streckgrenze (d. h. die kritische Schubspannung, die den Beginn der plastischen Verformung verursacht) und die Verfestigung im Verlauf der Dehnung bestimmbar.

Die ersten Zugversuche mit Einkristallen reiner Metalle des kubisch-flächenzentrierten Systems mit dem Erfolg einer eingehenderen Klärung der auftretenden geometrischen und mechanischen Erscheinungen wurden an Aluminiumkristallen von Taylor und Elam[2]) durchgeführt[3]). Es folgten Untersuchungen an anderen reinen Metallen, wie Kupfer, Silber und Gold[4]),

---

[1]) Gekürzte Stuttgarter Dissertation.

[2]) G. J. Taylor u. C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. London (A) **102**, 643—667, 1925; (A) **108**, 28—51, 1925.

[3]) Was die zum großen Teil schon früheren Arbeiten betrifft, die sich mit Einkristallen von Metallen befassen, die anders kristallisieren, so sei hier nicht im einzelnen darauf hingewiesen.

[4]) C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. London (A) **112**, 289—296, 1926.

wobei im wesentlichen dieselben Vorgänge festgestellt wurden. Frhr. v. Göler und Sachs[1]) geben dann in ganz systematischer Weise die Berechnung des ungestörten Gleitvorgangs, sowohl für einfache, wie auch für doppelte Gleitung und schaffen die Grundlagen für eine möglichst einfache Auswertung der beim Ziehen sich ergebenden Größen in die physikalisch maßgebenden Werte: die Schubspannungskomponente der angelegten Spannung in der Gleitrichtung und die kristallographische Abgleitung, welche definiert ist als die gegenseitige Verschiebung zweier Gleitflächen im Abstand Eins. Die beim Zugversuch mit Aluminiumkristallen auftretenden Verhältnisse wurden dann mit großer Vollständigkeit geklärt[2]), wie auch dynamische Zugversuche durchgeführt[3]).

Als man auch Mischeinkristalle von Metallegierungen herstellen konnte, lag es nahe, den Einfluß der Legierungsbildung festzustellen. Es ergaben sich gegenüber den Einkristallen der reinen Metalle bedeutende Abweichungen. Bei Messingkristallen mit einem Zinkgehalt von 18,5 Gew.-%[4]) traten zwar dieselben kristallographischen Gleitsysteme auf wie bei Kupferkristallen, aber die Verfestigung im Verlauf der Dehnung verhielt sich wesentlich anders. So war es interessant, den Übergang vom reinen zum hochlegierten Metallkristall zu erforschen, was zuerst geschehen ist an den Legierungsreihen von Zink mit bis zu 1 Gew.-% Cadmium und mit bis zu 2,3 Gew.-% Zinn im hexagonalen System[5]). und an Kupfer mit bis zu 18,5 Gew.-% Zink im kubisch-flächenzentrierten System[6]). Darauf wurde untersucht Kupfer mit bis zu 28 Gew.-% Zink[7]) und die ganze lückenlose Mischkristallreihe Gold-Silber[8]). Hier ließ sich der Einfluß der Mischkristallbildung in einer möglichst reinen Form verfolgen, da man bei der weitgehenden Übereinstimmung der Atomradien von Gold und Silber erwarten konnte, daß keine störenden Einflüsse auftreten würden, und es zeigte sich tatsächlich z. B. für den Verlauf der Streckgrenze in Abhängigkeit von der Konzentration eine einfache Gesetzmäßigkeit.

---

[1]) Frhr. v. Göler u. G. Sachs, ZS. f. Phys. **41**, 103—115, 1927; ZS. f. techn. Physik **8**, 586—595, 1927.

[2]) R. Karnop u. G. Sachs, ZS. f. Phys. **41**, 116—139, 1927.

[3]) J. Weerts, Dissertation Techn. Hochschule Berlin 1929.

[4]) C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. London (A) **109**, 143—149, 1925; später M. Masima u. G. Sachs, ZS. f. Phys. **50**, 161—186, 1928, Versuche an Messingkristallen mit etwa 72 Gew.-% Cu.

[5]) P. Rosbaud u. E. Schmid, ebenda **32**, 197—225, 1925.

[6]) C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. London (A) **115**, 148—166, 1927.

[7]) Frhr. v. Göler u. G. Sachs, ZS. f. Phys. **55**, 581—620, 1929.

[8]) G. Sachs u. J. Weerts, ebenda **62**, 473—493, 1930.

In neuester Zeit wurde noch das Verhalten von Mischkristallen des Magnesiums mit bis zu 8,78 Atom-% Aluminium und bis zu 1,92 Atom-% Zink untersucht[1]), ebenso von dessen ternären Mischkristallen mit 2,8 Atom-% Aluminium und 0,9 Atom-% Zink einerseits und 5,6 Atom-% Aluminium und 1,0 Atom-% Zink andererseits[2]).

Nun bildet das System Kupfer—Nickel wie das System Gold—Kupfer eine vollständige Mischkristallreihe. Bei dieser Reihe ist jedoch im Gegensatz zu der schon untersuchten das Kupfer mit einer Atomart legiert, die sich wesentlich stärker von ihm unterscheidet als das Silber- vom Goldatom, da die Atomradiendifferenz 0,032 Å beträgt gegenüber 0,003 Å bei Gold—Silber. Weiter besitzt das Nickelatom Ferromagnetismus und die Legierungen von etwa 60 bis 100 Atom-% Nickel sind in zunehmendem Maße ferromagnetisch. Damit erscheint es von Interesse, zu untersuchen, wie sich diese gegenüber der Reihe Gold—Silber komplizierteren Mischkristallreihe beim Zugversuch verhält, und zwar vor allem die Lage der Streckgrenze in Abhängigkeit von der Konzentration, dann aber auch überhaupt der Verlauf der Verfestigung bei fortschreitender Dehnung und schließlich die Art des Bruchs.

I. Herstellung des Untersuchungsmaterials.

1. Herstellung der Legierungen. Das zur Verfügung stehende Ausgangsmaterial bestand aus zwei Kupfersorten und aus einer Sorte von mangan-freiem Nickel. Der Gehalt an Verunreinigungen in Prozent ist folgender:

1. Kupfersorte:

Amerikanisches, einmal umgeschmolzenes Elektrolytkupfer.

Pb = 0,0035	Ni = 0,0040
Bi = Spuren	P = 0,0022
Sb = 0,0040	S = 0,0082
Sn = 0,0028	As = —
Fe = 0,0098	Zn = —

Oxydulgehalt etwa 0,6%.

---

[1]) E. Schmid u. H. Seliger, Metallwirtsch. **11**, 421—424, 1932; H. Seliger, Dissertation Bergakademie Freiberg.

[2]) E. Schmid u. G. Siebel, Metallwirtsch. **11**, 577—579, 1932. Erwähnt seien noch: G. Sachs u. H. Shoji, Zug-Druckversuche an Messingkristallen (Bauschingereffekt), ZS. f. Phys. **45**, 776—796, 1927; M. Masima u. G. Sachs, Leitfähigkeit und Kaltverformung (an Messing mit etwa 72 Gew.-% Cu), ebenda **51**, 321—327, 1928.

2. Kupfersorte:

Nicht umgeschmolzenes amerikanisches Elektrolytkupfer[1]).

Pb	= 0,0039	P	= 0,0031
Sn	= 0,0031	S	= 0,0082
Fe	= 0,0092	Bi	= —
Zn	= Spuren	As	= —
Ni	= —	Sb	= —

Oxydulgehalt = Spuren.

Diese zweite Kupfersorte unterscheidet sich demnach dadurch von der ersten, daß die Bi-, Ni- und Sb-Beimengungen ganz fehlen und daß der Oxydulgehalt wesentlich kleiner ist, wogegen Zink, wenn auch nur in Spuren vorhanden ist.

Nickelsorte:

Im Vakuum erschmolzen, geliefert von der Heraeus-Vakuumschmelze Hanau a. M. Es liegt hier keine genaue Analyse vor, doch sind angegeben: Reinheitsgrad 99,8% Ni. Weiter betragen die Verunreinigungen höchstens

C	= 0,02	S	= 0,01
Fe	= 0,08	Cu	= 0,07
Co	= 0,01	Si	= 0,10.

Sämtliche Legierungen wurden im Vakuum erschmolzen in den Tiegeln, in denen auch die Mischeinkristalle gezüchtet wurden. Wurde die Kupfersorte 1 zur Herstellung der Legierung benutzt, was bei Legierungen mit hohem Nickelgehalt geschah, so mußte das Kupferausgangsmaterial zuerst im Vakuum vorsichtig vorgeschmolzen werden, da es sehr viel Gas eingeschlossen enthielt (viel mehr als die zweite Kupfersorte, bei der eine Vorschmelze nicht nötig war), so daß beim Aufschmelzen im Vakuum oft Teile der Schmelze aus dem Tiegel geschleudert wurden, was bei der Legierungsbildung mit Nickel eine Störung der durch genaue Einwage der Komponenten bestimmten Konzentration bedeutet hätte. Das entgaste Kupfer ließ sich dann im Vakuum ohne weiteres mit dem Nickel legieren.

Die Zusammensetzung der Cu—Ni-Legierungen kann sich auch noch dadurch ändern, daß in der verhältnismäßig langen Zeit, die zum Züchten der Kristalle nötig ist, bei der erforderlichen Überhitzung Material aus dem Tiegel verdampft. Das waren bei kleinen und mittleren Nickelkonzentrationen geringe Mengen von Kupfer, die sich am oberen Tiegelrand und an den Tiegelumhüllungsrohren absetzten. Diese Mengen konnten jeweils für die betreffenden geforderten Konzentrationen erfahrungsmäßig bestimmt und von vornherein dem Ausgangsmaterial zugesetzt werden. Weniger einfach war es bei den Schmelzen mit hohen Nickelkonzentrationen,

[1]) Für die Überlassung haben wir dem Metallaboratorium der Hirsch-Kupferwerke zu danken.

d. h. über 70 Atom-% Nickel. Hier war zur Züchtung der Kristalle eine sehr hohe Temperatur nötig, bei der ein beträchtlicher Teil der Schmelze, etwa 5% des Gesamtgewichtes, verdampfte. In diesem Teil der Legierungsreihe wurde von jeden einwandfrei erhaltenen Kristall eine chemische Analyse gemacht, die auch jedesmal eine verhältnismäßig große Abweichung der Zusammensetzung von der Einwage feststellte.

Eine ganz wesentliche Rolle für die Möglichkeit der Herstellung der Legierungs-Mischeinkristalle spielte die Frage der Beschaffung eines geeigneten Tiegelmaterials. Wie üblich wurden die Kupfereinkristalle in Tiegeln aus Elektrodengraphit (Achesongraphit) hergestellt. Auch für Nickelkristalle lassen sich noch leicht Tiegelmaterialien finden, die, wenn sie auch nicht die speziellen Vorteile des Graphittiegels besitzen, doch wenigstens es gestatten, die Schmelze auszuführen, ohne daß eine chemische Reaktion an der Berührungsfläche von Schmelzgut und Schmelztiegel bei den erforderlichen Temperaturen und Zeiten zu befürchten wäre, so z. B. Tiegel aus Pythagorasmasse, Zirkonoxyd, Aluminiumoxyd.

Schon bei den ersten Schmelzversuchen mit Cu—Ni-Legierungen ergaben sich große Schwierigkeiten: Mit den vorrätigen Tiegeln war nur ein ganz kleiner Konzentrationsbereich der ganzen Legierungsreihe zu erfassen. Es ist nämlich möglich, in den auch für reines Kupfer benutzten Graphittiegeln Mischeinkristalle mit bis zu 10 Atom-% Nickel zu züchten. Schon bei Legierungen mit 15 Atom-% Nickel treten Schwierigkeiten auf, und bei noch höherem Nickelprozentsatz ist es ganz unmöglich, weiterhin in solchen Tiegeln gute Mischeinkristalle zu erhalten. Es zeigte sich, daß von da ab das Nickel mit dem Graphit reagiert: Der Kristall geht nur schwer aus dem Tiegel, hat eine aufgerauhte Oberfläche und besitzt eine Menge kleiner schwarzer Einschlüsse.

So, wie auf der einen Seite das Nickel mit dem Tiegelmaterial reagiert, in dem sich das Kupfer schmelzen läßt, so reagiert auf der anderen Seite schon von 20 Atom-% Gehalt an fast immer das Kupfer mit dem Material der Tiegel, in denen es möglich war, Nickeleinkristalle zu züchten. Das äußerte sich bei den verschiedenen Tiegeln verschieden. Bei den Tiegeln aus Pythagorasmasse war es wohl möglich, kurzzeitig die Legierung aufzuschmelzen, ohne daß von einer Reaktion mit dem Tiegelmaterial etwas zu bemerken war. Wurde aber versucht, einen Mischeinkristall herzustellen, so zeigte sich nach dem Erkalten, daß bei den einzuhaltenden Schmelzbedingungen der Tiegelinhalt mindestens oberflächlich reagiert hatte. Die Schmelze war an die Tiegelwand angebacken, so daß der Tiegel zerschlagen werden mußte. Bei anderen Tiegeln, z. B. solchen aus hochgebranntem

Aluminiumoxyd, verhielt sich der Tiegelinhalt sofort nach dem Aufschmelzen unruhig. Dauernd wurden Teile aus der Schmelze herausgeschleudert, so daß der Schmelzvorgang unterbrochen werden mußte.

Nach langem Suchen wurden geeignete Tiegel gefunden, die aus nicht vollständig hart gebranntem Aluminiumoxyd bestanden, und die herzustellen dem Forschungslaboratorium der Siemens-Werke in Berlin gelang[1]). Darin ließen sich sämtliche Legierungen von 20 bis 100 Atom-% Nickel bei den erforderlichen Temperaturen beliebig lange schmelzen, ohne daß die geringste Einwirkung auf die Schmelze zu bemerken war. Jedoch reagierten bei einer zweiten Tiegelsendung die Tiegel, die genau denselben hohen Reinheitsgrad wie die vorhergehenden besaßen, in der oben geschilderten Weise mit den Cu—Ni-Legierungen. Der Unterschied war lediglich, daß diese Tiegel wieder stärker gebrannt waren (sie waren so hart, daß sie mechanisch von einer gewöhnlichen Schleifscheibe nicht mehr angegriffen wurden). Eine weitere Sendung von Tiegeln erfüllte ihren Zweck wieder vollständig. Es müssen bei der Herstellung also ganz bestimmte Brennbedingungen eingehalten werden. Zu bemerken ist vielleicht noch, daß schwach gesinterte, dünnwandige und poröse Al_2O_3-Tiegel wegen mechanischer Mängel ausschieden.

Die eben beschriebenen Siemens-Al_2O_3-Tiegel waren nur in schwach konischer Form erhältlich. Die darin erschmolzenen Kristalle erlaubten zwar eine Bestimmung der Streckgrenze, nicht aber eine vollständige Durchführung des Zugversuchs bis zum Bruch. Die dazu erforderlichen zylindrischen Tiegel konnten erst wesentlich später von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt, Frankfurt a. M., erhalten werden. Es sind dies ebenfalls Al_2O_3-Tiegel, die sich nach Vorglühen im Vakuum sehr gut zur Herstellung der gewünschten Mischeinkristalle eignen.

2. Die Herstellung der Einkristalle. Die Kristalle wurden sämtlich erschmolzen in einem Hochfrequenzinduktionsofen der Firma Lorenz, Berlin. Die Ofenanordnung ist in der Arbeit von Graf[2]) samt ihrer Wirkungsweise eingehend beschrieben.

Um einen guten Einkristall zu erhalten, ist es wichtig, zunächst die Schmelze im Tiegel, von der Tiegelspitze an nach oben fortschreitend, aufzuschmelzen und zu überhitzen, darauf das Wärmemaximum nach dem oberen Tiegelende zu verlegen und dann so abzukühlen, daß die Schmelze

[1]) Herrn Dr. Masing sei für seine Bemühungen um die Herstellung der Tiegel bestens gedankt.

[2]) R. Glocker u. L. Graf, ZS. f. angew. Chem. **188**, 232—239, 1930; L. Graf, Stuttgarter Dissertation, Auszug in ZS. f. Phys. **65**, 388—416, 1931.

von unten her zu einem Einkristall bzw. Legierungs-Mischeinkristall erstarrt.

Das Überhitzen ist erforderlich, um zu vermeiden, daß in der Schmelze noch wirksame Kristallisationszentren vorhanden sind, die bei der Abkühlung eine Erstarrung zum vielkristallinen Material bewirken würden. Erfahrungsgemäß mußte mindestens 100° C überhitzt werden, um eine erträgliche Ausbeute, besonders bei den Kristallen der Cu—Ni-Legierungen, zu erhalten. Nach dem Überhitzen des unteren Teils der Schmelze wird das Temperaturmaximum in den oberen Tiegelteil verlegt, so daß im Schmelzgut, das den Tiegel nur zu etwa zwei Drittel seiner Länge ausfüllt, ein ziemlich gleichmäßiges Temperaturgefälle bis zur Spitze besteht. Dieses Verlegen des Temperaturmaximums nach oben kann verhältnismäßig sehr schnell dadurch geschehen, daß man den Vakuumeinsatz gegen die Induktionsspule senkt und dabei den Heizstrom nur soweit mindert, daß eine zu starke Überhitzung im oberen Teil der Schmelze vermieden wird, da sonst zu viel Material in dem benutzten Vakuum von mindestens $^1/_{10}$ mm Hg verdampft; andererseits ist eine Erstarrung des Tiegelinhaltes an der Tiegelspitze während dieser Schmelzzeit zu vermeiden, da sonst sicher ein polykristallines Ansetzen des erstarrenden Materials erfolgt. Auf diese Weise konnte die zum Erschmelzen von Nickeleinkristallen erforderliche Zeitdauer bis auf $2^1/_2$ Stunden reduziert werden, die von den Legierungskristallen auf $1^1/_2$ bis 2 Stunden.

Das Abkühlen geschah dann in der bekannten Weise dadurch, daß zugleich Ofenstrom und Stellung des Vakuumeinsatzes ganz langsam gesenkt wurden. Die Zeitintervalle waren für jede Cu—Ni-Konzentration erfahrungsmäßig zu bestimmen. Es wurde beobachtet, daß es in dieser Beziehung ein Optimum an Zeit bis zur vollständigen Erstarrung der Schmelze gibt. Wird dieses überschritten, so wird die Wahrscheinlichkeit, einen guten Einkristall zu erhalten, wieder kleiner.

Um ein genaues Bild von dem gesamten Schmelzvorgang zu geben, ist dieser für ein Beispiel angegeben: Tabelle 1 zeigt die bei einer Legierung mit 30 Atom-% Nickel eingehaltenen Bedingungen, die sich im Laufe vieler Versuche als optimal erwiesen haben. Dabei ist in der Spalte unter Tiegelstellung angegeben, wieviel sich jeweils das untere Ende des Wolframheizrohres unter dem unteren Ende der umgebenden Induktionsspule befand.

Für das Wachstum der Einkristalle ist es von Bedeutung, daß das Temperaturgefälle an der Tiegelspitze, von wo aus die Erstarrung beginnt, einen Wert besitzt, bei dem die Wahrscheinlichkeit, daß sich von Anfang an mehrere Kristallite ansetzen, eine möglichst kleine wird. Es zeigte sich

in dieser Hinsicht, daß der Schmelztiegel nur dann direkt auf Graphit aufgestellt werden durfte, wenn die Tiegelspitze eine Dicke von mindestens 2 mm besaß. War der Tiegel jedoch an der Tiegelspitze dünner, so erwies sich dort das Temperaturgefälle als zu schroff. In diesem Falle wurde dann zwischen Tiegelspitze und Graphitunterlage ein rundes Blättchen aus Pythagorasmasse gelegt und so für die Wärmeabfuhr die gleiche Bedingung geschaffen, wie bei einem Tiegel mit dickerer Spitze.

Die Ausbeute an guten Einkristallen erwies sich als sehr stark von der Konzentration der Schmelze abhängig. Während es unter Einhaltung der geschilderten Bedingungen möglich ist, mit einem positiven Ergebnis von etwa drei Viertel aller Schmelzen zu rechnen bei Konzentrationen von 0 bis 60 und 100 Atom-% Nickel, wird die Ausbeute bei den Konzentrationen von 70 bis 90 Atom-% Nickel schlechter. Am schwierigsten erwies sich die Aufgabe, Kristalle in der Gegend von 80 Atom-% Nickel herzustellen. Hier waren ungefähr 70 Schmelzen erforderlich, bis endlich ein einwandfreier Mischeinkristall erhalten wurde. Es genügt hier auch nicht mehr, die günstigsten Abkühlungsverhältnisse von Ofenstrom und Tiegelstellung festzulegen und einzuhalten (als solche, die bei gegebener Anordnung im Vakuumeinsatz ein Schmelzergebnis aus möglichst wenigen Kristalliten lieferten), sondern die ganze gegenseitige Anordnung von Wolframheizrohr und Schmelztiegel muß so lange millimeterweise geändert werden, bis man den gewünschten Erfolg erzielt.

Tabelle 1. Schmelzvorgang eines Cu—Ni-Mischeinkristalls mit 30 Atom-% Nickelgehalt.

Vorgang	Zeit Min.	Strom in der Ofenspule Amp.	Tiegelstellung cm
Aufschmelzen	15	115 — 125	1 — 2,5
Überhitzen	10	122 — 118	3 — 4,5
Abkühlen	5	115	4,8
	5	115	5
	5	112	5,3
	5	112	5,5
	5	110	5,8
	5	110	6
	5	108	6,3
	5	108	6,5
	5	105	6,8
	5	105	7
	5	102	7
	5	100	7
	5	98	7
	usw.	usw.	7
	5	85	7
Ausschalten	—	0	—

3. Die Wärmebehandlung der Kristalle. Die Kristalle der zu untersuchenden Legierungsreihen befinden sich, so wie sie aus dem Schmelztiegel genommen werden, noch nicht im homogenen Gleichgewicht. Die Erstarrung erfolgt dendritisch, so daß zur Homogenisierung eine Wärmebehandlung nötig war, bevor die sonst einwandfreien Kristalle weiter verwendet werden können.

Ob die Schmelze tatsächlich einen Einkristall ergeben hatte, wurde in jedem einzelnen Fall durch Ätzen festgestellt. Das benutzte Ätzmittel bestand aus einer Mischung von je gleichen Teilen Salzsäure, Wasserstoffsuperoxyd und Wasser. Ein so geätzter Cu—Ni-Stab läßt dann ohne weiteres an den Reflexionen des Lichtes erkennen, ob nur ein Kristall vorliegt, oder ob die Schmelze polykristallin erstarrt ist. Allerdings kann ein sich so als Einkristall erweisendes Schmelzergebnis noch durch innere Störungen im Gitterbau unbrauchbar sein, und zwar durch „Schlieren" oder durch eine Aufspaltung des Gitters in verschiedene, kristallographisch fast gleich orientierte Gitterbereiche. Das zeigt sich dann bei einer Drehkristallaufnahme, die zur Orientierungsbestimmung bei jedem weiter zu verwendenden Kristall nötig ist; dort sind dann die Interferenzpunkte stark verbreitert oder jeder einzelne zu mehreren, nahe beieinanderliegenden aufgespalten. Kristalle, die sich so als gestört erwiesen, wurden für weitere Versuche ausgeschaltet.

Die Wärmebehandlung der als gut erkannten Mischeinkristalle bestand im Tempern in einem Vakuumglühofen, der von Widmann beschrieben ist[1]). Geglüht wurden die Kristalle mit niederer Nickelkonzentration 24 Stunden bei 800° C, die mit hoher Nickelkonzentration 24 Stunden bei 900° C.

II. Bestimmung der Kristallorientierung.

1. Methode der Orientierungsbestimmung. Es wurde das röntgenographische Verfahren herangezogen, da sich damit die größte Genauigkeit erzielen läßt. Ein optisches Verfahren schied für die Kristalle der meisten Konzentrationen der Legierungsreihe schon deshalb aus, weil die Kristalloberfläche durch die besondere Art der Erstarrung dendritisch aufgerauht war. Die Änderung der Orientierung sollte auch nach Möglichkeit im Verlauf des Zugversuchs in mehreren Stufen bestimmt werden. Man muß dazu die Orientierung jeweils in der Mitte der Kristallänge bestimmen können, wozu die Kristalloberfläche im Drehkristallverfahren seitlich streifend angestrahlt

[1]) H. Widmann, ZS. f. Phys. **45**, 202, 1929.

wird. Verwendet wurde eine Röntgenkamera mit zylindrischer Anordnung des Röntgenfilmes, bei der die Drehvorrichtung so in einen Schlitten eingebaut war, daß der Kristall senkrecht zur Richtung des einfallenden Strahles verschoben werden konnte. Die Blende war so ausgestaltet, daß der einfallende Röntgenstrahl zwar nur eine Höhe von 0,8 mm, aber eine Breite von 4 mm besaß. Die seitliche Verbreiterung war erforderlich, weil die Kristalle, die im Verlauf der Dehnung einen immer stärker elliptisch werdenden Querschnitt erhalten, sonst nicht in allen Punkten ihrer Oberfläche in dem betreffenden Querschnitt von der Strahlung getroffen worden, also nicht alle gewünschten Interferenzpunkte auf dem Film erschienen wären.

Die Auswertung der Drehdiagramme erfolgte zunächst nach dem von Graf[1]) angegebenen Verfahren, das auf der Schichtlinienbeziehung für Kristalle mit kubischem Gitter beruht und eine sehr schnelle Orientierungsbestimmung gestattet. Es werden dabei durch die Interferenzpunkte der Drehdiagramme Schichtlinien durchgezogen und durch Abzählen die Schichtliniennummern bestimmt. Die Nummern der Schichtlinien, auf welchen die drei verschiedenen Würfelpunkte liegen, geben dann z. B. durch 2 geteilt, die drei Indizes der Gittergeraden, um die gedreht wurde.

Ein Nachteil dieser sehr bequemen Methode ist das Versagen bei hoch indizierten Richtungen $[uvw]$, wenn eine möglichst große Genauigkeit der Auswertung verlangt wird. Es ist in diesem Falle zwar noch sehr leicht, eine gute Näherung zu erhalten; streng genommen ist dann aber durch fast jeden Interferenzpunkt der Aufnahme eine eigene Schichtlinie zu legen, die dann in nicht überblickbaren Abständen aufeinander folgen, so daß die ganze Bestimmung der Schichtliniennummer durch einfaches Abzählen nicht mehr gelingt. So ergab sich die Aufgabe, nach Möglichkeit dieses Abzählen der Schichtlinien durch eine exakte Ausmessung zu ersetzen, um nicht zu einem anderen Auswertungsverfahren übergehen zu müssen.

Gesucht ist das Schichtliniennummern*verhältnis* $x : y : z : \ldots n$ der $x, y, z, \ldots n$-ten Schichtlinie durch die Drehdiagramm-Interferenzpunkte der Aufnahme.

Nun gilt für die Nummer einer Schichtlinie n die Gleichung

$$n = \frac{J}{\lambda} \cdot \sin \mu_n, \tag{1}$$

wobei J der Identitätsabstand in der Drehrichtung, λ die Wellenlänge der benutzten Röntgenstrahlung in Å, und μ_n der zum Interferenzpunkt ge-

[1]) L. Graf, l. c.

hörende Schichtwinkel sind. Ist weiter e_n der zugehörige Schichtlinienabstand vom Äquator und A der Radius des Filmzylinders, so gilt die Beziehung[1])

$$\operatorname{tg} \mu_n = \frac{e_n}{A}. \tag{2}$$

Durch Einsetzen von Gleichung (2) in Gleichung (1) erhält man für die Nummer einer Schichtlinie den Ausdruck

$$n = \frac{J}{\lambda} \sin\left(\text{arc tg } \frac{e_n}{A}\right)$$

$$= \text{Const} \cdot \sin\left(\text{arc tg } \frac{e_n}{A}\right).$$

Damit gilt für das gesuchte Verhältnis

$$x : y : z : \ldots n = \left\{\sin\left(\text{arc tg } \frac{e_x}{A}\right)\right\} : \left\{\sin\left(\text{arc tg } \frac{e_y}{A}\right)\right\}$$

$$: \left\{\sin\left(\text{arc tg } \frac{e_z}{A}\right)\right\} : \cdots \left\{\sin\left(\text{arc tg } \frac{e_n}{A}\right)\right\}.$$

Sind nun alle (200)-Reflexe auf dem zur Aufnahme benutzten Röntgenfilm und sind ihnen die Schichtliniennummern x, y, z zugeordnet, dann ergibt sich die kristallographische Orientierung der Drehachse direkt als $[x'\ y'\ z']$, wobei x', y' und z' erhalten werden, indem man die aus der oben stehenden Formel erhaltenen Verhältniszahlen x, y und z (man braucht nur auf dem Röntgenfilm die Werte von e_x, e_y und e_z abzumessen und einzusetzen) mit einem geeigneten Faktor zu möglichst kleinen ganzen Zahlen erweitert bzw. bei vorhandenem gemeinsamen Teiler vereinfacht.

Hat ein Kristall eine solche Orientierung, daß auf den benutzten Film nur zwei (200)-Reflexe entfallen, dann muß zur Auswertung noch ein (111)-Reflex herangezogen werden. Tatsächlich wurden in jedem Falle zur Erreichung einer möglichst großen Meßgenauigkeit alle auf den betreffenden Film fallenden, von den (111)- und (200)-Ebenen herrührenden Interferenzpunkte benutzt, da diese gegenüber den weiter folgenden am schärfsten gezeichnet waren. Die mit diesem Verfahren erreichte Genauigkeit beträgt $\pm \frac{1}{2}{}^0$.

Während zu Anfang der Arbeit doppelseitig begossene Röntgenfilme zu den Drehkristallaufnahmen verwendet wurden, wurde später zur Benutzung von Röntgenpapier übergegangen, was sich sehr gut bewährt hat. Das harte Arbeiten des Papiers ist hier nur von Vorteil.

---

[1]) Siehe z. B. R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. S. 321, Fig. 173. Berlin, Julius Springer, 1927.

2. Beispiel der Auswertung eines Drehdiagramms.

Tabelle 2. Berechnung der Schichtwinkel.

Reflektierende Netzebene	e (gemessen) mm	tg μ	μ
[2 0 0]	$e_x = 8{,}6$	$\frac{8{,}6}{60} = 0{,}1433$	$\mu_x = 8^0\,09'$
[0 2 0]	$e_y = 21$	$\frac{21}{60} = 0{,}3500$	$\mu_y = 19^0\,18'$
[$\bar{1}$ $\bar{1}$ 1]	$e_t = 9{,}8$	$\frac{9{,}8}{60} = 0{,}1633$	$\mu_t = 9^0\,16'$
[1 $\bar{1}$ 1]	$e_u = 19$	$\frac{19}{60} = 0{,}3167$	$\mu_u = 17^0\,34'$
[$\bar{1}$ 1 1]	$e_v = 33{,}2$	$\frac{33{,}2}{60} = 0{,}5533$	$\mu_v = 28^0\,57'$
[1 1 1]	$e_w = 48{,}1$	$\frac{48{,}1}{60} = 0{,}8017$	$\mu_w = 38^0\,43'$

Daraus das Verhältnis der sin μ-Werte

$$0{,}1418 : 0{,}3306 : 0{,}1610 : 0{,}3028 : 0{,}4841 : 0{,}6255$$

oder geeigneter:

$$\underline{6 : 14} : 6{,}8 : 12{,}8 : 20{,}5 : 26{,}5.$$

Diese Werte ergeben ausgemittelt eine Orientierung

$$[3\ 7\ 16^1/_2],$$

oder richtig angegeben

$$[6\ 14\ 33].$$

Zeichnet man nach Graf in das Drehdiagramm Schichtlinien ein, so ergibt sich durch Abzählen eine kristallographische Orientierung der Kristallstabachse von

$$[1\ 2\ 5],$$

das bedeutet gegenüber dem Resultat der benutzten rechnerischen, jedoch prinzipiell gleichen Methode eine Abweichung von $1^0\,27'$.

III. Methode der Streckgrenzenbestimmung.

Die Grundbedingung für die Feststellung der Art und der Lage des Gleitbeginns ist natürlich, daß die Kristalle nicht irgendwie vorverfestigt werden. Dies ist besonders bei den Kristallen der reinen Metalle zum Teil sehr schwer zu erreichen, da z. B. Kupfereinkristalle außerordentlich weich

sind. Deshalb wurden solche Kristalle, wie auch die Mischeinkristalle mit niederem Nickelgehalt, zunächst in einer kleinen Zugmaschine der Firma Schopper, Leipzig, mit einem Meßbereich von 30 kg belastet und erst dann zur weiteren Verformung in eine größere Zugmaschine der Firma Mohr und Federhaff, Mannheim, mit Meßbereichen von 150 und 1500 kg umgespannt.

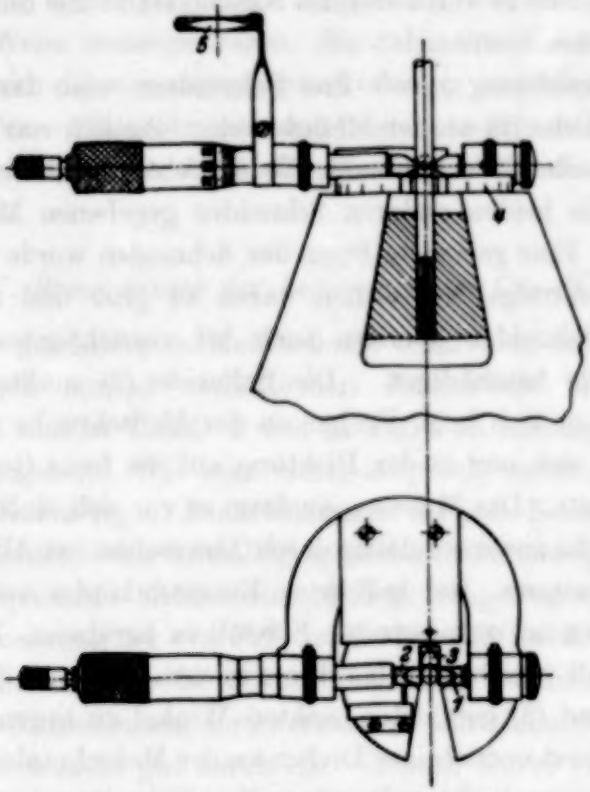


Fig. 1. Meßvorrichtung.

Es zeigte sich nämlich, daß solche weichen Kristalle beim direkten Einspannen in die größere Zugmaschine bereits durch die Art der Einspannung leicht vorverfestigt wurden.

Zur Messung der Kristallquerschnitte diente ein Präzisionsmikrometer, mit dem es möglich war, eine Meßgenauigkeit von etwa $^1/_{1000}$ mm zu erreichen. Da es sich zunächst als fast unmöglich erwies, die Durchmesser der weichen Kristalle auszumessen, ohne sie zu sehr mechanisch zu beanspruchen, wurde die in Fig. 1 gezeigte Vorrichtung geschaffen. Erreicht sollte werden, daß das Mikrometer wohl jeden Kristalldurchmesser zu bestimmen gestattet, andererseits aber sollte das Mikrometer stets eine Stellung senkrecht zum zu vermessenden Kristall beibehalten.

Auf die unteren Spannköpfe der Zugmaschinen, von denen einer oben in der Figur angedeutet ist, wurden daher ebene, genau senkrecht zur Zugrichtung liegende Flächen aufgearbeitet. Entsprechend wurde das Mikrometer in der gezeichneten Weise so in einen Messingkörper eingebaut, der unten ebenfalls eine ebene Fläche besaß, daß es, wenn die ganze Meßvorrichtung auf die Auflageebene auf dem Spannbacken aufgelegt wurde, genau senkrecht zum zu vermessenden Kristall stand und nur so gegen diesen verschoben werden konnte.

Die Meßvorrichtung besaß drei Schneiden: eine feste Schneide (1) und eine bewegliche (2) an der Meßschraube. Seitlich war außerdem noch eine Gegenschneide (3) angebracht, die mit einer Stellschraube senkrecht zu der durch die beiden anderen Schneiden gegebenen Meßlinie verstellt werden konnte. Eine geeignete Form der Schneiden wurde durch Versuche ermittelt: Kreisförmige Meßflächen waren zu groß und schärfere, mehr messerförmige Schneiden konnten auch bei vorsichtigstem Arbeiten die weichen Kristalle beschädigen. Die Schneide (2) mußte eine Führung erhalten, damit sie sich beim Drehen an der Meßschraube nicht auch mitdrehte, sondern sich nur in der Richtung auf die feste Gegenschneide (1) zu bewegen konnte. Das Messen ging dann so vor sich, daß die ganze Meßvorrichtung auf die zuvor sorgfältig durch Abwaschen mit Alkohol gereinigte Gleitebene des unteren, fest geführten Einspannkopfes aufgesetzt wurde, zunächst ohne den zu vermessenden Kristall zu berühren. Dann wurde sie gegen den Kristall verschoben, bis dieser in den durch die festeingestellten Schneiden (1) und (3) gebildeten rechten Winkel zu liegen kam. Darauf wurde durch äußerst vorsichtiges Drehen an der Meßschraube die bewegliche Schneide (2) bis zum leichten Berühren des Kristalls gebracht und durch die Lupe (5) der Betrag des in der Meßrichtung liegenden Kristalldurchmessers abgelesen.

Zur Berechnung des Querschnitts wurden nach jeder Dehnungsstufe des Zugversuches je die große und die kleine Achse der Querschnittsellipse bestimmt. Bis zum Beginn der Gleitung ist aber noch nicht bekannt, wie diese Richtungen im Einkristall liegen. Deshalb wurden bis zum Beginn der Gleitung sechs, in gleichen Winkelabständen liegende Kristalldurchmesser nach jeder Dehnungsstufe gemessen. Dazu war an dem unteren kreisrunden, axial zum zu vermessenden Kristall liegenden Auflageteil der Meßvorrichtung eine von 15 zu 15 Winkelgraden fortschreitende Teilung (4) angebracht.

Die Streckgrenze wurde dann jeweils so bestimmt, daß der sich bei fortschreitender Belastung am meisten ändernde Kristalldurchmesser in

Abhängigkeit von der Zugkraft P aufgetragen wurde, womit sich die vorhandenen Streckgrenzen deutlich feststellen ließen. Im Zweifelsfalle konnte auch noch der eine oder andere der fünf übrigen gemessenen Durchmesser aufgetragen werden.

Bei weiter fortgeschrittener Dehnung, wenn sich der Einfluß der Einspannstelle bis zu den Schneiden dieser Meßvorrichtung hin bemerkbar zu machen begann, wurde mit einem Mikrometer in der Mitte des Kristalls in der üblichen Weise weitergemessen. Bis dahin waren dann die Kristalle schon so weit durch die vorausgegangene Dehnung verfestigt, daß eine Beeinflussung des Versuchsergebnisses durch eine etwaige zu starke mechanische Beanspruchung durch das Meßwerkzeug nicht mehr befürchtet zu werden brauchte.

IV. Streckgrenzen der Legierungsreihe Cu—Ni.

Die mit der geschilderten Meßmethode erhaltenen Streckgrenzen der untersuchten, sich normal verhaltenden Einkristalle und Legierungs-Mischeinkristalle sind in Tabelle 3 und in Fig. 2 in Abhängigkeit von der Konzentration gegeben. Wie man sieht, läßt sich durch die gemessenen Werte gut eine Kurve legen. Zunächst wurde für jede Konzentrationsstufe ein Kristall gezüchtet, seine kristallographische Orientierung bestimmt und in ein stereographisches Orientierungsdreieck eingetragen, gedehnt und darauf unter Benutzung der von Frhr. v. Göler und Sachs[1]) angegebenen Schablone auf die kritische Schubspannung beim Dehnungsbeginn umgerechnet. Bei der Aufzeichnung der so erhaltenen einzelnen Werte zeigte sich, daß diese sich noch nicht gut durch eine einfache Kurve verbinden ließen. Da die Kristalle beim Herausnehmen aus dem Tiegel, in dem sie erschmolzen worden waren, sich zum Teil schon leicht vorverfestigt haben konnten, wurde darauf von den Konzentrationen, deren Werte aus einer stetigen Kurve nach oben herausfielen, nochmals Kristalle gezüchtet und wiederum die Streckgrenze bestimmt und eingetragen. Die niedriger liegenden Werte wurden als maßgebend angesehen. So entstand die in Fig. 2 gezeichnete Kurve.

Einige der in Fig. 2 und in der Tabelle 3 nicht besonders angegebenen Kristalle verhielten sich bei der Bestimmung der Streckgrenze insofern anormal, als die erhaltenen Werte etwa 20 bis 30% über den als maßgebend anzusehenden Streckgrenzen lagen. Bei je einem Kristall mit der Konzentration von 50 und 100 Atom-% Nickel, bei denen das der Fall war,

[1]) Frhr. v. Göler u. G. Sachs, l. c.

Tabelle 3. Kristalle und Streckgrenzen.

Form	At.-% Ni	Orientierung	Streckgrenze g/mm²
	1	[7 14 15]	252
	5	[1 10 44]	1070
Zylindrisch	5	[6 14 33]	927
	10	[20 28 33]	1340
	10	[1 24 45]	1360
	20	[5 13 21]	1990
Konisch	30	[13 15 73]	2630
	30	[1 4 5]	2420
Zylindrisch	30	[11 13 20]	2380
Konisch	40	[1 1 11]	2780
	50	[1 3 4]	3080
Zylindrisch	50	[4 5 6]	3020
Konisch	60	[2 13 19]	3090
	70	[1 7 8]	3000
Zylindrisch	70	[1 6 10]	3040
	82,1	[1 5 6]	2440
	92,5	[5 11 17]	1820
Konisch	94,5	[5 7 14]	1530
	100	[2 5 18]	713
	100	[1 6 17]	445
	100	[4 6 7]	606
Zylindrisch	100	[13 16 48]	545

erwies sich bei der Betrachtung der Ausgangsorientierung diese als eine ganz spezielle, nämlich als sehr nahe bei den Orientierungen [011] und [111] liegend. In diesen Fällen sind im Kristall von Anfang an eine Anzahl von Gleitsystemen genau bzw. annähernd genau gleichberechtigt, was sich

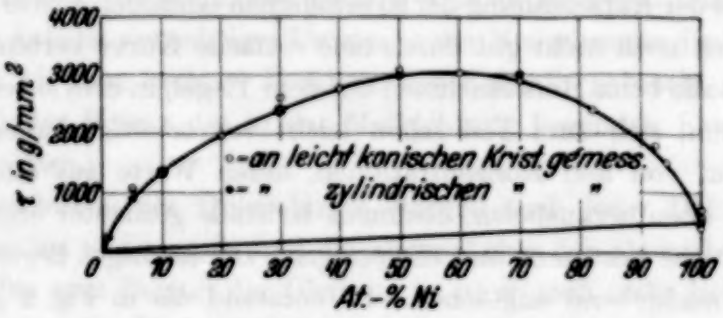


Fig. 2. Streckgrenzen der Cu—Ni-Mischkristallreihe.

meist in einer Erhöhung der kritischen Schubspannung beim Gleitbeginn auswirkt, wie das auch schon früher an anderen Kristallen von verschiedener Seite festgestellt werden konnte.

Die Streckgrenzen-Konzentrationskurve wurde zunächst bestimmt an leicht konischen Kristallen, deren Form durch die zur Verfügung stehenden tauglichen Tiegel bestimmt war (s. oben). Mit später erschmolzenen zylin-

drischen Kristallen wurden die in der Fig. 2 als volle Punkte eingetragenen Werte erhalten. Man sieht, daß die leicht abweichende erste Kristallform auf die Lage des Gleit*beginns* praktisch keinen Einfluß ausübt.

Es sei noch erwähnt, daß Kristalle, die nicht zuvor durch eine Glühbehandlung homogenisiert waren, zum Teil eine erniedrigte Streckgrenze zeigten, so in dem Konzentrationsbereich zwischen 20 und 50 Atom-% Nickel. Der Grund liegt wohl in der dendritischen Art der Erstarrung, bei der sich Schichten abweichender Konzentration bilden, die beim Ziehen als weniger widerstandsfähige Gleitflächen wirken.

Bei den reinen Kupfereinkristallen ließ sich nie eine ausgeprägte Streckgrenze erhalten. Es zeigte sich, daß schon bei ganz kleiner Zug-

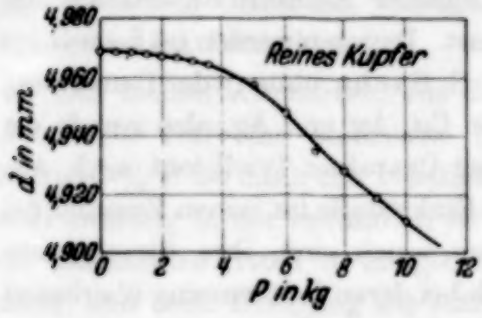


Fig. 3a.

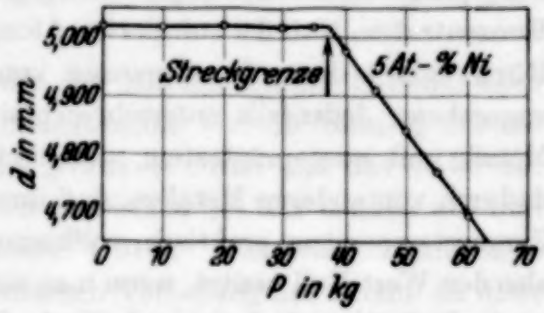


Fig. 3b.

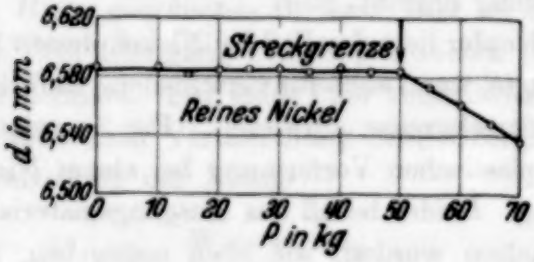


Fig. 3c.

Fig. 3a—c. Verformungsbeginn verschiedener Kristalle.

beanspruchung eine, wenn auch sehr klein bleibende Verformung auftritt. Daß es sich nicht um eine elastische Dehnung handelte, ließ sich leicht durch Entlasten feststellen, wie überhaupt der elastische Anteil der Verformung so klein war, daß er auch bei höheren Belastungen mit der vorliegenden Meßmethode nicht mehr erfaßt werden konnte. Die beiden unter I, 1 genau angegebenen Kupfersorten verschiedenen, allerdings jedesmal hohen Reinheitsgrades, zeigten dabei keinen Unterschied. Obwohl der Gleitbeginn an Kupfereinkristallen bei sehr vielen Exemplaren untersucht wurde, wurde doch stets ein Verlauf des Gleitbeginns gefunden, wie er in der Fig. 3a als typisch angegeben ist.

Es zeigt sich also, daß der Wert der Streckgrenze der Kupfereinkristalle, soweit die mit der vorliegenden Methode erreichbare Genauigkeit ausreicht, bei Zimmertemperatur den Betrag Null besitzt. Bestimmt man eine obere „Streckgrenze" durch Extrapolation der Abgleitungskurve im Beginn stärkerer Gleitung auf die Ordinatenachse, so muß ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß es sich hierbei um eine extrapolierte Streckgrenze handelt. Das ist der Fall in der zitierten Arbeit über Zugversuche an Gold-Silberkristallen, wo auch betont wird, daß die bei den ersten deutlichen Formänderungen extrapolierten Werte der Streckgrenze praktisch übereinstimmen mit dem Wert, den man erhalten würde aus der dort gegebenen Streckgrenzen-Konzentrationskurve für Mischkristalle durch Extrapolation der Streckgrenzenwerte höherer Konzentrationen auf die Konzentration Null der zulegierten Atomart. Dagegen werden im Landolt-Börnstein[1]) diese Streckgrenzen von G. Sachs ohne jede Bemerkung angegeben. Jedenfalls unterscheiden sich Cu, Au und Ag, also gerade die Metalle mit ausgeprägtestem metallischen Charakter (vielleicht auch Al), dadurch von anderen Metallen, daß ihre Einkristalle im reinen Zustand bei Zimmertemperatur praktisch vollkommen weich sind, ihre Streckgrenze also den Wert Null besitzt, wenn man sich bei deren Bestimmung überhaupt an die Definition als diejenige kritische Schubspannung in der Gleitrichtung, bei der die Verformung beginnt, hält.

Anders als bei Kupfer liegt der Fall bei Nickel, dessen Kristalle sämtlich eine scharf ausgeprägte, wenn auch für verschiedene Einkristalle nicht genau übereinstimmende Streckgrenze aufwiesen. Fig. 3c zeigt ein Beispiel für das Einsetzen der plastischen Verformung bei einem Nickeleinkristall bei steigender Belastung. Leider besaß das Ausgangsmaterial, aus dem diese Einkristalle erschmolzen wurden, wie oben angegeben, nicht den hohen Reinheitsgrad der benutzten Kupfersorten. Betrachtet man jedoch den gegenüber dem Kupfer sehr hohen Wert der beim Verformungsbeginn herrschenden Schubspannung, so ist es wahrscheinlich, daß man dem Nickelatom eine besondere Eigenschaft zuschreiben muß, die eine Verfestigung gegenüber den sich wie Kupfer verhaltenden Metallen bewirkt und die möglicherweise mit dem Ferromagnetismus in Zusammenhang zu bringen ist.

Auch zeigt die Streckgrenzen-Konzentrationskurve eine ganz auffallende Überhöhung bei hohen Nickelgehalten. Und zwar bleibt auch noch eine solche Überhöhung bestehen, wenn man nur die Ordinatenabschnitte

[1]) Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen, 5 Aufl., II. Erg.-Bd., S. 39. 1930.

über der Verbindungslinie der für den Gleitbeginn für reines Kupfer und reines Nickel maßgebenden Schubspannungswerte betrachtet. Im Einklang mit diesen Beobachtungen steht auch, daß das Härtemaximum der technischen Cu—Ni-Legierungen bei einer Nickelkonzentration von 67 bis 70% liegt[1]).

Die Erhöhung der Streckgrenzen bei Legierungsbildung erklärt Dehlinger[2]) mit der Hypothese, daß die durch irgendwelche Gitterstörungen zustande kommenden inhomogenen Schubspannungen im Gitter eine Verfestigung bewirken. Es läßt sich damit der Verlauf der Streckgrenzen einer Mischkristallreihe in Abhängigkeit von der Konzentration verfolgen, wenn man die Zahl der Störungen des Gitters mit regelloser Atomanordnung gegenüber dem Gitter mit vollständig geordneter Atomanordnung für jede Konzentration betrachtet.

Die beiden Atomarten, aus denen der Mischeinkristall besteht, seien A und B. Für eine bestimmte Konzentration von 25 Atom-% A und 75 Atom-% B ist dann das vollständig geordnete Gitter und das Gitter mit *einer* Störung in der erwähnten Arbeit gezeichnet[3]). Wir denken uns nun ein bestimmtes Atom A im geordneten Gitter. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß beim Übergang zur statistischen Verteilung der Atome an diese Stelle ein Atom der Sorte B kommt, sei w_1. Weiter nehmen wir irgendein bestimmtes Atom B des geordneten Gitters. Hier sei die Wahrscheinlichkeit w_2, daß nach dem Übergang zum ungeordneten Gitter sich dort ein Atom der Sorte A befindet. Für jedes Paar verschiedener Atome ist dann die Wahrscheinlichkeit einer Vertauschung beim Übergang von geordneter zu statistischer Verteilung der Atome

$$W = w_1 \cdot w_2.$$

Ist k die Konzentration der zulegierten Atomart B in Atom-%, dann sind die obigen Wahrscheinlichkeiten

$$w_1 = 1 - k,$$
$$w_2 = k.$$

Die Häufigkeit der Störungen im ganzen Gitter setzen wir gleich der Zahl der Atomvertauschungen beim Übergang von der regelmäßigen zur

---

[1]) Siehe z. B. Nickelhandbuch, herausgegeben vom Nickel-Informationsbüro G. m. b. H., Frankfurt a. M., II. Teil, 7, 1931.

[2]) U. Dehlinger, Ergebnisse der exakt. Naturw. **10**, 346, 1931.

[3]) U. Dehlinger, ebenda S. 347, Fig. 10a und 10b.

vorliegenden Verteilung, also proportional dem Produkt $W = w_1 \cdot w_2$, daher für jede Konzentration gleich dem Wert von

$$W = w_1 \cdot w_2 = (1 - k) \cdot k = k - k^2.$$

Setzt man nach dem Obigen die durch die Störungen des periodischen Gitters verursachte Anfangsverfestigung in erster Näherung proportional der Zahl dieser Störungen, dann ist mit dem Verlauf von W über der Konzentration auch der Verlauf dieser Verfestigung V in einer lückenlosen Mischkristallreihe als Parabel gegeben:

$$V = \text{const}\,(k - k^2).$$

Nun sei τ_0 die (maximal auftretende) Verfestigung bei 50 Atom-% B, dann gilt $\tau_0 = \text{const}\,(^1/_2 - ^1/_4)$, oder $\text{const} = 4\,\tau_0$, also

$$\underline{V = 4\,\tau_0\,(k - k^2).}$$

Das stimmt auch überein mit einem Verlauf der Streckgrenze, wie er von Sachs und Weerts (l. c.) an der Legierungsreihe Au—Ag experimentell gefunden und formelmäßig gegeben ist. Mit dieser Vorstellung kann man aber den Verlauf der Streckgrenzenkurve bei der Cu—Ni-Legierungsreihe nicht mehr ganz wiedergeben, da die durch die Störung der Periodizität des Gitters bedingten Verfestigungen stets symmetrisch mit der Konzentration verlaufen müssen. Bei der untersuchten Legierungsreihe tritt bei höherer Nickelkonzentration ein zusätzlich verfestigender Faktor auf. Da die Cu—Ni-Legierungen von etwa 60 Atom-% an mit steigendem Nickelgehalt ferromagnetisch werden, wäre es denkbar, daß dieser Ferromagnetismus eine zusätzliche Härtesteigerung bei hohen Nickelkonzentrationen bedingt.

V. Durchführung des Zugversuchs bis zum Bruch.

Um den Verlauf der Verfestigung in Abhängigkeit von der Dehnung für die untersuchte Legierungsreihe bestimmen zu können, wurden von Legierungen bestimmter charakteristischer Zusammensetzung zylindrische Einkristalle gezüchtet, sobald es möglich wurde, zylindrische Al_2O_3-Tiegel zu erhalten. Aus konisch erschmolzenen Einkristallen gelang es nicht, solche von zylindrischer Form herzustellen, etwa durch mechanisches Abdrehen und Abätzen der dabei beschädigten Oberfläche. Es zeigte sich, daß es nicht mehr möglich war, diesen zerstörten Bereich durch Ätzen abzutragen. Die zylindrisch erschmolzenen Kristalle der Legierungsreihe wurden vor der Ausführung des Zugversuchs genau derselben Wärmebehandlung unterzogen, wie die lediglich zur Bestimmung der Streckgrenze benutzten.

Die Ergebnisse der Zugversuche mit sich einwandfrei verhaltenden Kristallen sind in den Fig. 4 und 5 wiedergegeben. Fig. 4 zeigt die Belastungskurven, d. h. die auf den Anfangsquerschnitt der Kristalle bezogene angelegte Zugspannung P/f_0 in Abhängigkeit von der Querschnittsver-

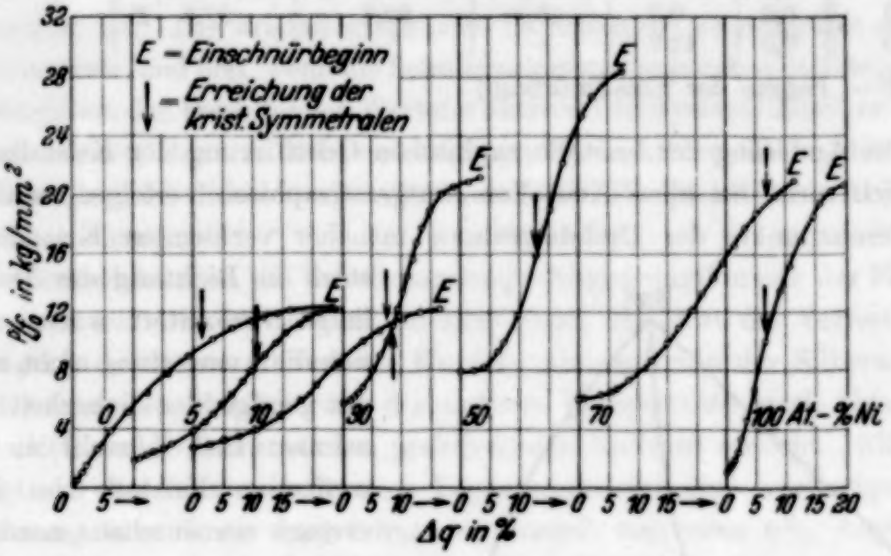


Fig. 4. Belastung—Querschnittverminderungskurven.

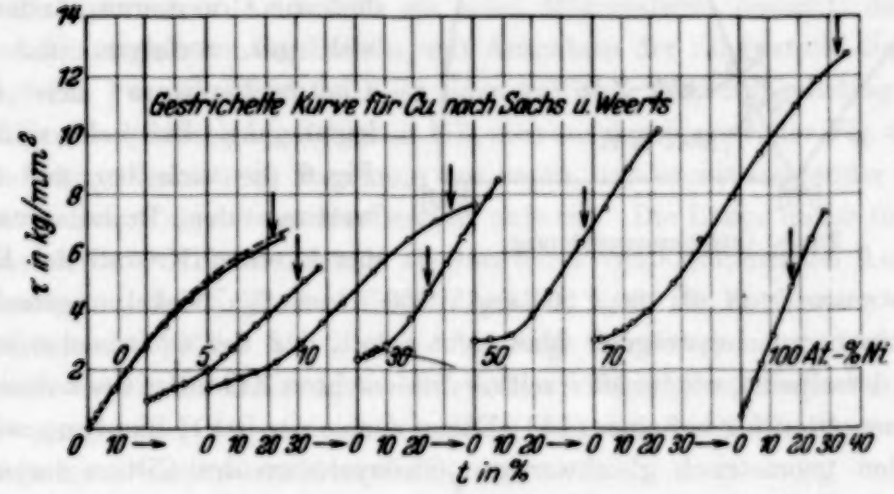


Fig. 5. Schubspannung—Abgleitungskurven.

minderung Δq. Diese Kurven werden dann für den Bereich der einfachen Gleitung umgerechnet in die physikalisch wichtigen Kurven: Die Schubspannung in der Gleitrichtung in Abhängigkeit von der kristallographischen Abgleitung, Fig. 5. Die Überschreitung der Symmetralen ist jeweils durch einen Pfeil angedeutet.

Tabelle 4.

Querschnittsverminderungen der Dehnungsstufen der Fig. 6 in %.

Atom-% Ni	1	2	3	4	5	6
0	0,0	15,8	29,8	33,9	36,0	43,3 *E*
30	0,0	6,2	14,2	23,3 *E*		
50	0,0	9,7	15,3	22,3	27,5 *E*	
100	0,0	12,7	—			

(*E* = Beginn der Einschnürung.)

Die Änderung der kristallographischen Orientierung der Kristallachse ließ sich nicht bei allen Kristallen röntgenographisch verfolgen, weil die Interferenzpunkte der Drehdiagramme mancher verformten Kristalle so stark in Richtung der Debyelinien verbreitert waren, daß sich die Auswertung nicht mehr mit genügender Sicherheit vornehmen ließ, obwohl die betreffenden Kristalle im Zugversuch ein durchaus normales Verhalten zeigten. Bei einer anderen Zahl von Kristallen ließ die Orientierungsänderung sich gut verfolgen und der Gleitmechanismus sich festlegen. Als Beispiele sind in Fig. 6 die sich bei der Auswertung der Drehdiagramme für je einen Kristall der Konzentrationen von 0, 30, 50 und 100 Atom-% Nickel ergebenden Orientierungen eingetragen. Man sieht sofort, daß der Gleitmechanismus genau derselbe ist, wie bei allen seither untersuchten Kristallen des kubischen Systems: Gleitung auf einer (111)-Ebene nach einer [011]-Richtung, wobei von den geometrisch gleichwertigen Gleitsystemen des Gitters dasjenige zuerst in Tätigkeit tritt, bei welchem die Schubspannungskomponente in der Gleitrichtung ein Maximum besitzt, also am nächsten bei 45° gegen die Zugrichtung liegt. Die Schubspannungskomponente in einer weiteren kristallographisch gleichwertigen Richtung wird dann im Verlauf der Orientierungsänderung durch die Abgleitung immer größer, bis bei Erreichung der Symmetralen beide Gleitsysteme mechanisch gleich stark beansprucht sind. Wie es schon früher von Sachs und Mitarbeitern bei den Metallen

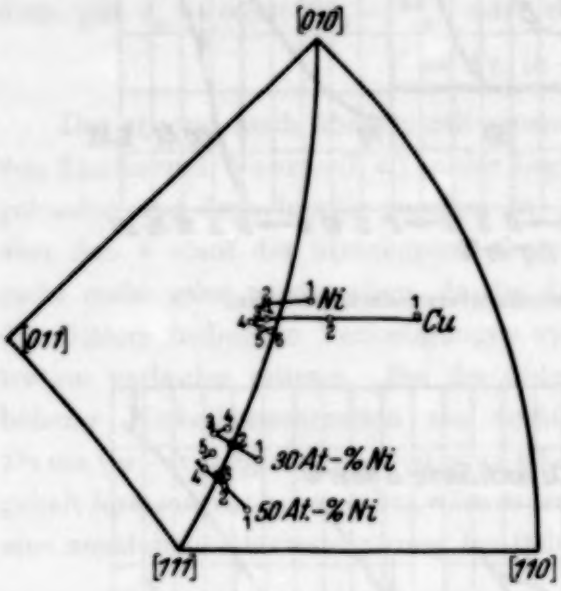


Fig. 6. Orientierungsänderung.

von gleichkristallisierenden Metallen und Legierungen festgestellt wurde, bleibt aber auch dann das tätige Gleitsystem allein noch an der Gleitung beteiligt: Somit werden durch die Gleitung nach einem von Anfang an durch seine Lage gegen die Zugrichtung ausgezeichneten Gleitsystem die anderen kristallographischen Gleitsysteme *mehr* verfestigt als das, das in Tätigkeit ist. Die kristallographische Orientierung überschreitet also die Symmetrale, und erst, wenn die Schubspannungskomponente in dem anderen Gleitsystem den betreffenden Wert des aktiven Gleitsystems um einen Betrag überschreitet, der der Mehrverfestigung der inaktiven Gleitsysteme entspricht, beginnt dieses zweite Gleitsystem den Hauptanteil der Abgleitung zu übernehmen.

Betrachtet man die Schubspannung—Abgleitungskurven der Fig. 5 in Hinsicht auf den Gleitbeginn, so sieht man, daß dort die Verfestigungsfähigkeit $d\tau/dt$ sowohl von der Kupfer-, wie auch von der Silberseite her mit wachsender Zuglegierung der anderen Komponente rasch abfällt und bei mittleren Konzentrationen praktisch den Nullwert erreicht. Allerdings zeigt nur der 50 atomprozentige Legierungskristall eine verfestigungslose Dehnung über einen ausgedehnteren Bereich von etwa 6% Abgleitung. Dann steigt auch hier, wie bei den Kristallen mit niederen und hohen Nickelkonzentrationen sofort nach Beginn der Gleitung, die Verfestigungsfähigkeit immer mehr an, bis sie einen Maximalwert erreicht, der dann überall zunächst konstant bleibt, mit Ausnahme der Einkristalle des reinen Kupfers. Für den Wert der über einen größeren Abgleitungsbetrag gleichbleibenden Verfestigungsfähigkeit läßt sich aus den Kurven der Fig. 5 nichts Eindeutiges festsetzen; man kann nur sagen, daß er mit steigender Nickelkonzentration eine steigende Tendenz aufweist. Die Länge dieser mittleren Zone der $\tau - t$-Kurven hängt ab von der kristallographischen Ausgangsorientierung des Kristalls. Sie wird größer, wenn die Entfernung von der Symmetralen größer ist. Zum Schluß folgt dann noch ein Gebiet mit im Weiterverlauf der Dehnung leicht fallender Verfestigungsfähigkeit, das den Übergang bildet zum Gebiet doppelter Gleitung, deren Hauptanteil dann das zweite Gleitsystem übernimmt.

Die Schubspannung—Abgleitungskurven wurden berechnet für das ganze Gebiet einfacher Gleitung, also nicht nur bis zur Symmetralen. Die Abgleitung, um die die Symmetrale bei alleiniger Wirksamkeit des Ausgangsgleitsystems überschritten wird, scheint größer zu sein bei mittleren, als bei hohen und niederen Nickelkonzentrationen.

Die zum Bruch führende Einschnürung der untersuchten Kristalle mit normalem Verhalten im Zugversuch zeigte immer dasselbe Bild: Bald

nachdem das zweite Gleitsystem in Tätigkeit getreten ist, gleicht sich die Querschnittsverminderung nicht mehr über die ganze Kristallänge aus, und es bildet sich die bekannte, für kubische Kristalle charakteristische Bruchzone in Gestalt einer Doppelschneide.

Zusammenfassung.

1. Die benutzten Einkristalle und Legierungsmischeinkristalle werden im Hochfrequenzvakuumofen hergestellt nach einer Methode, die ausführlich beschrieben wird.

2. Die kristallographische Orientierung der Kristalle wurde röntgenographisch mittels Drehkristallaufnahmen bestimmt; es wird ein Verfahren angegeben, das gestattet, die Auswertung der Drehdiagramme möglichst einfach mit großer Genauigkeit vorzunehmen.

3. Bei der Untersuchung des Gleitbeginns der Kupfereinkristalle ließ sich im Unterschied zu Nickel in keinem Fall eine ausgeprägte Streckgrenze feststellen.

4. Die Kurve, die die Streckgrenzen der Kristalle der Cu—Ni-Legierungsreihe in Abhängigkeit von der Nickelkonzentration angibt, zeigt gegenüber der entsprechenden Kurve für die Au—Ag-Legierungsreihe ein komplizierteres Verhalten. Sie ist unsymmetrisch, da die Streckgrenzen auf der Nickelseite höher liegen, als der Kupferseite entspricht. Dem Nickel kommt damit eine Sonderstellung zu gegenüber Cu, Au und Ag, den Metallen mit ausgeprägtestem metallischen Charakter.

5. Die sich beim Zugversuch normal verhaltenden Kristalle der untersuchten Legierungsreihe besitzen denselben Gleitmechanismus wie alle früher von verschiedener Seite untersuchten Kristalle dieses Gittertyps. Für die Abhängigkeit der Verfestigung von der kristallographischen Abgleitung gelten dieselben Gesetzmäßigkeiten wie bei den Kristallen der Legierungsreihe Gold—Silber; nur ist die dort zu beobachtende Zone verfestigungsloser Abgleitung im Beginn der Verformung bei den Kristallen der Cu—Ni-Legierungen schwach ausgeprägt.

Zum Schluß ist es mir ein herzliches Bedürfnis, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. Glocker, für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für sein stetes Interesse und seine freundliche Unterstützung bei der Ausführung derselben meinen besten Dank auszusprechen. Zu danken habe ich auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Überlassung der erforderlichen Apparate.

Stuttgart, Röntgenlaboratorium an der Technischen Hochschule.

(Mitteilung II aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br. über die Intensität von Röntgenlinien.)

Beitrag zur Frage der Anwendung von Verstärkerschirmen in der Röntgenspektroskopie.

Von **G. Küpferle** in Freiburg i. Br.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 20. März 1933.)

Die Wirksamkeit der Verstärkungsschirme in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Intensität der erregenden Röntgenstrahlen wird untersucht.

Für viele Probleme der Röntgenspektroskopie ist es von großer Wichtigkeit, eine möglichst große Linienintensität zu erreichen. Dies kann entweder durch Vervollkommnung der Röhrenintensität, durch Verbesserung der Kristalloptik oder durch Erhöhung der photographischen Wirksamkeit der Strahlen erfolgen, falls der Nachweis auf photographischem Wege geschieht. Eine wesentliche Verbesserung der Röhrenintensität dürfte nur bei Anwendung von großen Mitteln in Frage kommen, wogegen die Kristalloptik und der photographische Film Gebiete darstellen, auf welchen eine Verbesserung am leichtesten durchzuführen ist. Während die weichen Strahlen nahezu quantitativ photographisch wirksam sind und z. B. Röntgenstrahlen der Wellenlänge 3500 X-E. zu 93% photographisch wirksam absorbiert werden, sind bei 1000 X-E. nur noch 30% und bei 500 X-E. nur noch 10% photographisch wirksam. Somit ergibt sich das Problem, die nicht benutzten 70 bzw. 90% der auftreffenden Energie auf irgendeine Weise nutzbar zu machen. Von den zwei Wegen, die in Betracht kämen, ist der eine die Anwendung von Filmen, die mit sehr dicken Bromsilberschichten belegt sind, der andere die Anwendung von Verstärkerschirmen. Die folgende Untersuchung beschäftigt sich mit dem letztgenannten Punkt.

Daß man die Intensität von sehr harten Röntgenstrahlen mit Hilfe von Verstärkerschirmen wesentlich vergrößern kann, geht ja aus der weit verbreiteten medizinischen Praxis hervor. Daß auch für weichere Strahlen Verstärkungsschirme mit Erfolg angewandt werden, geht aus Untersuchungen von Schlechter[1]) hervor, der mit heterogenen Strahlenbündeln die Wirksamkeit von Verstärkerschirmen bis zu 700 X-E. und härteren Strahlen untersuchte, wobei Röntgenglas*platten* Verwendung fanden. Wir haben unsere Untersuchungen an verschiedenen neueren *Filmen* mit

[1]) E. Schlechter, Diss. Stuttgart 1922; Phys. ZS. **24**, 29, 1923.

homogenen Strahlen ausgeführt im Gebiet von 560 bis 1040 X-E., dem bei spektroskopischen Untersuchungen häufig eine große Wichtigkeit zukommt. Untersucht wurden die folgenden Wellenlängen:

$$\begin{aligned} \mathrm{Ag}K\alpha_1 &\text{ von } 560 \text{ X-E.,} \\ \mathrm{Zr}K\alpha_1 &\text{ von } 784 \text{ X-E.,} \\ \mathrm{Br}K\alpha_1 &\text{ von } 1040 \text{ X-E.} \end{aligned}$$

Die Belichtungszeiten variierten zwischen 5 und 80 Minuten[1]). Die Stromstärken wurden so gewählt, daß das Produkt aus der Belichtungszeit und der Stromstärke konstant war, um die Abhängigkeit der Verstärkung von der *Intensität* der auffallenden Strahlung zu bestimmen. Bei der Aufnahme war die gesamte Schwärzung auf dem Lauefilm bei Ag 0,2, bei Zr 0,25 und bei Br 0,12.

Während in der Abwesenheit von Verstärkerschirmen, wo also allein die Röntgenstrahlen photographisch wirksam sind, die Schwärzung proportional dem Produkt aus der Stromstärke und Belichtungszeit ist, ist das bei der Verwendung von Verstärkerschirmen nicht mehr der Fall. Die letzteren senden ja sichtbares Licht aus, dessen photographische Wirksamkeit verwickelteren Gesetzen unterliegt als die der Röntgenstrahlen. Das Schwarzschildsche Gesetz macht sich hier namentlich bei kleinen Intensitäten schon störend bemerkbar. Deshalb war es erforderlich, die Intensität der Strahlung zu variieren. Die folgenden Filme wurden untersucht:

1. Laue-, 2. Ultra-Ixo-, 3. Agfa-, 4. Eggert-Film.

Den von uns als „Eggert" bezeichneten Film verdanken wir dem großen Entgegenkommen des Herrn Prof. J. Eggert, der uns einseitig begossene Filme herstellen ließ, die einen besonders dünnen Celluloidträger besaßen, um eine nutzlose Absorption der Strahlen im Celluloid zu vermeiden.

Wir haben Versuche mit Sinegran-, Dura- und Ampliverstärkungsfolien ausgeführt, die sich im untersuchten Gebiet alle ungefähr gleichwertig zeigten. Wir haben deshalb in den im folgenden zu beschreibenden Versuchen stets Amplifolien verwendet. Der Verstärkungsschirm wurde so angebracht, daß die Röntgenstrahlen zunächst den Film und erst dann den Verstärkerschirm getroffen haben. Bei den verwendeten, verhältnismäßig weichen Strahlen kam allein diese Anordnung in Betracht (fokusferne Folie).

[1]) Verwendet wurde mechanisch gleichgerichteter Wechselstrom von 50 Perioden.

Außerdem wurde besondere Sorgfalt darauf verwendet, den Verstärkerschirm gut an den Film anzupressen. Bekanntlich ist dieser Kunstgriff und eine entsprechend gewählte Korngröße entscheidend für die Schärfe der zu erhaltenden Röntgenlinien. Die Schwärzung des Lauefilms erfährt keine meßbare Verstärkung durch Anwendung einer Verstärkerfolie. Dies erklärt sich durch die geringe Lichtempfindlichkeit dieses Films. Die Schwärzungserhöhungen, welche die Anwendung des Verstärkungsschirmes bei den übrigen Filmen bewirkte, sind aus der Tabelle 1 zu entnehmen. Die Verstärkung haben wir gemessen durch das Verhältnis der Schwärzung *mit* der Verstärkungsfolie zur Schwärzung *ohne* Folie. Diese Zahl ist im folgenden als „Verstärkungsmaß" bezeichnet.

Als Maß der Intensität verwendeten wir durchweg die Schwärzung, welche die betreffende Strahlung in 1 Minute am Lauefilm hervorruft, da bei direkter Absorption im Film, wie sie beim Lauefilm vorliegt, die Intensität proportional zur wirksamen Energie Jt ist.

Die Untersuchung ergab, daß die Verstärkerwirkung am größten ist bei großen Intensitäten und harten Wellen.

a) Die größte *Verstärkung* zeigte der Agfafilm (achtfache Verstärkung für AgK-Strahlung bei einer Intensität von 0,043 pro Minute), was wohl zum Teil auf die relativ dünne Bromsilberschicht des Agfafilms zurückzuführen ist.

b) Die größte *Schwärzung* für AgK-Strahlung bei großen Intensitäten wird gleichfalls mit dem Agfafilm erzielt. (Sie ist viermal so groß wie beim Lauefilm.) Bei kleineren Intensitäten (der am Lauefilm eine Schwärzung

Tabelle 1.

		Ag $Ka_1 = 560$ X-E.					Zr $Ka_1 = 784$ X-E.					Br $Ka_1 = 1040$ X-E.				
	Milliampere	1	2	4	8	16	1	2	4	8	16	1	2	4	8	16
	Belichtungszeit in Min.	80	40	20	10	5	80	40	20	10	5	80	40	20	10	5
Schwärzung des Lauefilms . .		0,19	0,19	0,19	0,21	0,21	0,24	0,30	0,30	0,26	0,24	0,13	0,15	0,15	0,15	0,10
Verstärkungsmaß, Ixofilm . .		2,4	2,7	3,1	3,2	3,6	1,5	1,6	1,7	1,7	1,9	1,5	1,5	1,5	1,6	1,6
Verstärkungsmaß, Eggertfilm		3,2	4,2	3,8	6,2	6,4	1,4	1,6	1,7	1,9	2,3	1,5	1,6	1,6	1,5	1,7
Verstärkungsmaß, Agfafilm .		5,0	5,8	6,6	7,2	8,2	1,8	1,7	2,2	2,1	2,4	1,3	1,5	1,7	2,0	2,0

von 0,0027 pro Minute entspricht) ist die Schwärzung beim Ixofilm am größten (dreimal so groß wie beim Lauefilm).

c) Bei größeren Wellenlängen (Zr-Strahlung) erzielten wir die größte Schwärzung mit dem Ixofilm (etwa das Doppelte der Laueschwärzung).

d) Auch noch bei der größten untersuchten Wellenlänge (1040 X-E.) erzielten wir eine deutliche Schwärzungsvergrößerung gegenüber dem Lauefilm (etwa das 1,7fache der Laueschwärzung).

Es ergab sich, daß mit abnehmender Intensität der auffallenden Strahlung auch dann eine Abnahme der Verstärkung eintritt, wenn man die ohne Folie erzielte Schwärzung durch entsprechende Steigerung der Belichtungszeit konstant hält.

Diese Abnahme der Verstärkung ist auf den im Wellenlängengebiet der Folienstrahlung bekanntlich auftretenden Schwarzschildeffekt zurückzuführen, der besagt, daß im sichtbaren Gebiet die gleiche Schwärzung

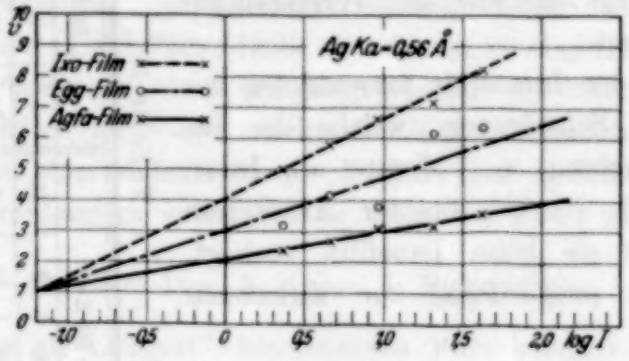


Fig. 1.

nicht bei gleicher photographisch wirksamer Energie Jt, sondern bei konstantem Produkt Jt^p erzielt wird, wo p im allgemeinen kleiner als 1 ist.

Bei AgK-Strahlung, wo noch erhebliche Verstärkung erzielt werden konnte, ergibt sich im untersuchten Gebiet diese Abnahme des Verstärkungsmaßes proportional dem Logarithmus der auftreffenden Intensität, wie es bei logarithmischer Schwärzungskurve zu erwarten ist [Fig. 1][1]).

Bemerkenswert ist ferner, daß der extrapolierte „Schwellenwert", bei dem keine Verstärkungswirkung mehr auftritt (Verstärkungsmaß = 1)

[1]) Die üblichen Schwärzungskurven sind zwar gegen $\log t$ aufgetragen bei konstantem J; es ist aber wohl auch bei konstantem t in erster Annäherung die Schwärzung proportional dem $\log J$.

bei allen untersuchten Filmen konstant war, was wohl auf eine weitgehende Ähnlichkeit der Emulsionen hindeutet.

Bei der Zr$K\alpha_1$-Strahlung (0,78 Å) und bei Br$K\alpha_1$ (1,04 Å) war die Verstärkungswirkung erheblich geringer (nur etwa Verdopplung der unverstärkten Schwärzungen).

Diese Abnahme der Verstärkungswirkung ist vor allem auf die größere direkt wirksam werdende Absorption durch das Bromsilber der Filme bei längeren Wellen zurückzuführen; diese größere wirksame Absorption vergrößert bei den weichen Strahlen einerseits die unverstärkte Schwärzung und verringert gleichzeitig die auf die Verstärkungsfolie nach Durchgang durch den Film gelangende Intensität; beide Effekte verringern also das Verstärkungsmaß.

Beim Lauefilm z. B. werden bei AgK 15% direkt wirksam, die maximalmögliche Verstärkung wäre also $100/15 = 7$; bei Zr und Br aber werden bereits 30% wirksam, so daß die maximale Verstärkung 3 betragen würde. In Wirklichkeit kann dieses maximale Maß nie erreicht werden, da es 100% Wirksamkeit des Verstärkungsschirmes voraussetzen würde.

Da die durch die Folie erzeugte Schwärzung nur gering ist, sind die oben erläuterten Gesetzmäßigkeiten bei Zr und Br nicht mehr so deutlich feststellbar, da bei kleinen Schwärzungen das logarithmische Gesetz nicht mehr gilt.

Bei noch größeren Wellenlängen, wo bereits der direkt wirksame Anteil 50% und mehr beträgt (z. B. beim Lauefilm von 1300 X-E. an) können erhebliche Verstärkungswirkungen aus den oben angeführten Gründen nicht mehr erwartet werden[1]).

Beim Intensitätsvergleich von Röntgenlinien ist bei Verwendung von Verstärkerschirmen Vorsicht geboten, da, wie oben ausgeführt, die Schwärzung der auffallenden Energie nicht mehr proportional ist.

Zusammenfassung. Die Untersuchung der Wirkung von Verstärkerschirmen auf die erhaltene Linienschwärzung ergibt, daß auch noch bei verhältnismäßig weicher Strahlung (1000 X-E.) die Anwendung von Verstärkerschirmen unter Umständen einen wesentlichen Vorteil mit sich

[1]) Vorausgesetzt ist bei diesen überschlagsmäßigen Betrachtungen, daß gleiche im Film absorbierte Energie der Folienstrahlung höchstens die gleiche Schwärzung bewirken kann, wie sie eine entsprechende wirksam absorbierte Röntgenenergie hervorruft, — eine allerdings wohl nicht immer zutreffende Annahme.

bringt. Auch bei Intensitäten, die am Lauefilm nur noch eine Schwärzung von 0,02 pro Minute hervorrufen, ist die Verstärkungswirkung noch eine ganz ausgesprochene und beträgt etwa 50%.

Die bei dieser Untersuchung verwendeten Apparate waren Leihgaben der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft an Herrn Prof. v. Hevesy.

Herrn Prof. Dr. J. Eggert sei für zahlreiche wertvolle Ratschläge, ihm sowie der I. G. Farbenindustrie-Agfa-Filmfabrik für die Überlassung von besonders hergestelltem Filmmaterial, der Firma Dr. C. Schleussner A.-G. für die Überlassung von Ultra-Ixo-Filmen bestens gedankt.

Herrn Prof. Dr. G. von Hevesy bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit, ihm und Herrn Dr. E. Alexander für ihr stetes Interesse zu großem Danke verpflichtet.

Röntgenemissionsspektrum und chemische Bindung.

II. Untersuchungen über das $K\alpha_1\alpha_2$-Dublett des Chlors.

Von **Osvald Lundquist** in Lund.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 20. März 1933.)

Es wird eine neue Sekundärstrahlröhre für Untersuchungen über die Abhängigkeit der Röntgenemissionsspektren von der chemischen Bindung beschrieben. Die Röhre ist eine Umarbeitung einer von mir in dieser Zeitschrift früher beschriebenen Sekundärstrahlröhre. Die Absicht bei der Umkonstruktion ist, die Expositionszeiten möglichst zu verkürzen. Deshalb ist der Abstand Brennfleck—Sekundärstrahler etwas vermindert worden, und außerdem ist die Röhre so konstruiert, daß die Referenzlinien mit Kathodenstrahlenanregung aufgenommen werden können. Durch diese Veränderungen kann die Expositionszeit auf etwa $^1/_3$ der mit der älteren Röhre erforderlichen verkürzt werden. Die Röhre ist zur Untersuchung des $K\alpha_1\alpha_2$-Dubletts des Chlors teils an einer Anzahl Chloriden und teils an den Verbindungen $NaClO_3$, $KClO_3$, $NaClO_4$ und $KClO_4$ verwendet worden. Für die verschiedenen Chloride können keine außerhalb der Grenzen der Versuchsfehler liegende Differenzen in der Lage des Dubletts nachgewiesen werden. Die Platten der beiden Chlorate einerseits, die der beiden Perchlorate andererseits zeigen ebenfalls innerhalb der Fehlergrenzen dieselbe Dublettlage. Der Komponentenabstand ist in den drei Gruppen von Verbindungen derselbe. Er beträgt im Mittel 2,97 X-E. Dagegen ist das Chloratdublett im Mittel 2,19 X-E., das Perchloratdublett 2,93 X-E. im Verhältnis zum Chloriddublett nach kürzeren Wellen hin verschoben.

Vor einiger Zeit habe ich in dieser Zeitschrift eine nach der Sekundärstrahlungsmethode ausgeführte Untersuchung über den Einfluß der chemischen Bindung auf das $K\alpha_1\alpha_2$-Dublett des Schwefels mitgeteilt[1]). Die emittierenden Substanzen waren teils das freie Element und teils einige Sulfide, Sulfite und Sulfate. Die Ergebnisse dieser Untersuchung haben mich veranlaßt, nachzuprüfen, ob auch bei den benachbarten Elementen ähnliche Einflüsse der chemischen Bindung wie bei Schwefel festzustellen sind. Eine erste orientierende Untersuchung über das Chlordublett, die ich vor kurzem an anderer Stelle[2]) mitgeteilt habe, zeigt auch, daß dies der Fall ist. Die bei dieser Untersuchung verwendete Sekundärstrahlröhre war dieselbe wie bei der Untersuchung von Schwefel.

Um die bei Arbeiten mit der Sekundärmethode erforderlichen, ziemlich langen Expositionszeiten möglichst zu verkürzen, habe ich für die weiteren Untersuchungen von Chlor die Sekundärstrahlröhre teilweise umkonstruiert. So ist der Abstand Brennfleck—Sekundärstrahler etwas verringert worden.

[1]) O. Lundquist, ZS. f. Phys. **77**, 778, 1932.
[2]) O. Lundquist, Naturwissensch. **20**, 905, 1932.

Außerdem ist die neue Röhre so konstruiert, daß die Referenzlinien nach der Primärmethode aufgenommen werden können. Durch diese Veränderungen werden die Expositionszeiten auf etwa ein Drittel der mit der älteren Röhre erforderlichen verkürzt.

Im folgenden werden zuerst die umkonstruierte Sekundärstrahlröhre und die übrigen experimentellen Anordnungen kurz beschrieben, dann werden die Meßergebnisse mitgeteilt, die für das Cl$K\alpha_1\alpha_2$-Dublett der folgenden Verbindungen erhalten worden sind:

Chloride: LiCl, NaCl, KCl, $CaCl_2$, $FeCl_3$, $CuCl_2$, $ZnCl_2$, $SrCl_2$, $CdCl_2$, $BaCl_2$.
Chlorate: $NaClO_3$, $KClO_3$.
Perchlorate: $NaClO_4$, $KClO_4$.

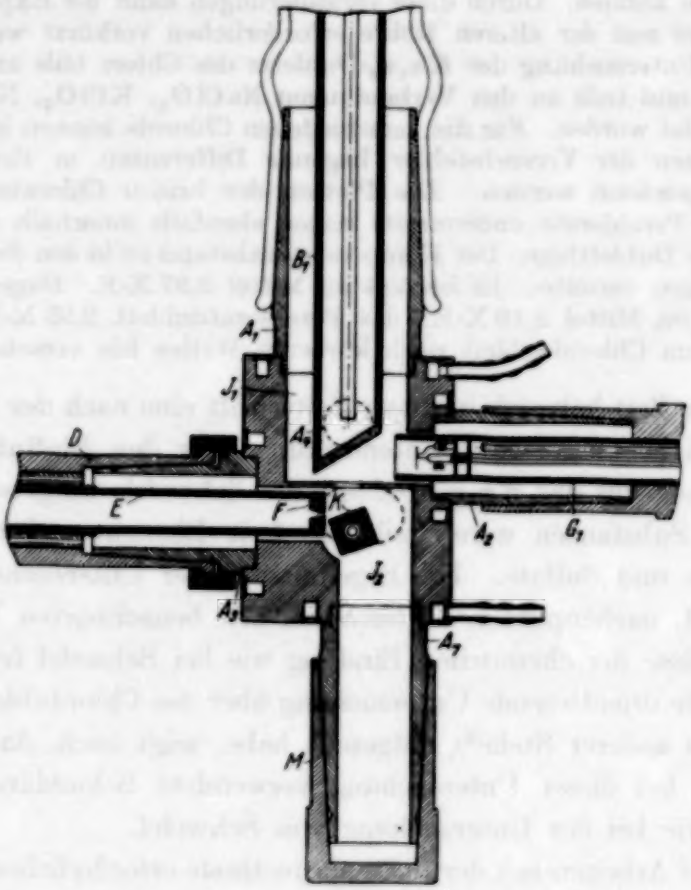


Fig. 1.

Die von Kahlbaum bezogenen Präparate sind alle die reinsten erhältlichen — mit wenigen Ausnahmen als „pro analysi" bezeichnet.

Fig. 1 gibt die Röhre im Horizontalschnitt wieder, wenn sie nach der Sekundärmethode arbeitet. Die Anordnung der älteren Röhre mit zwei

besonderen Kammern, J_1, in der die anregenden Röntgenstrahlen erzeugt werden, und J_2, in welcher sich der Sekundärstrahler befindet, ist bei der Umkonstruktion beibehalten worden. Durch geeignete Anordnung der Ansatzrohre A_1 für die Antikathode B_1, A_2 für die Glühkathode G_1 und A_3 für das Verbindungsrohr D mit dem Spektrographen, ist der Abstand Brennfleck—emittierende Fläche des Sekundärstrahlers K von im Mittel 22 mm bei der älteren Röhre bis auf 15 mm bei der hier beschriebenen verkleinert worden. Das konische Ansatzrohr A_7 ist bei „Sekundäraufnahmen" durch den Deckel M verschlossen.

Bei Aufnahmen nach der Primärmethode ist M weggenommen und durch die Antikathode B_2 in Fig. 2 ersetzt worden. Fig. 2 zeigt einen durch

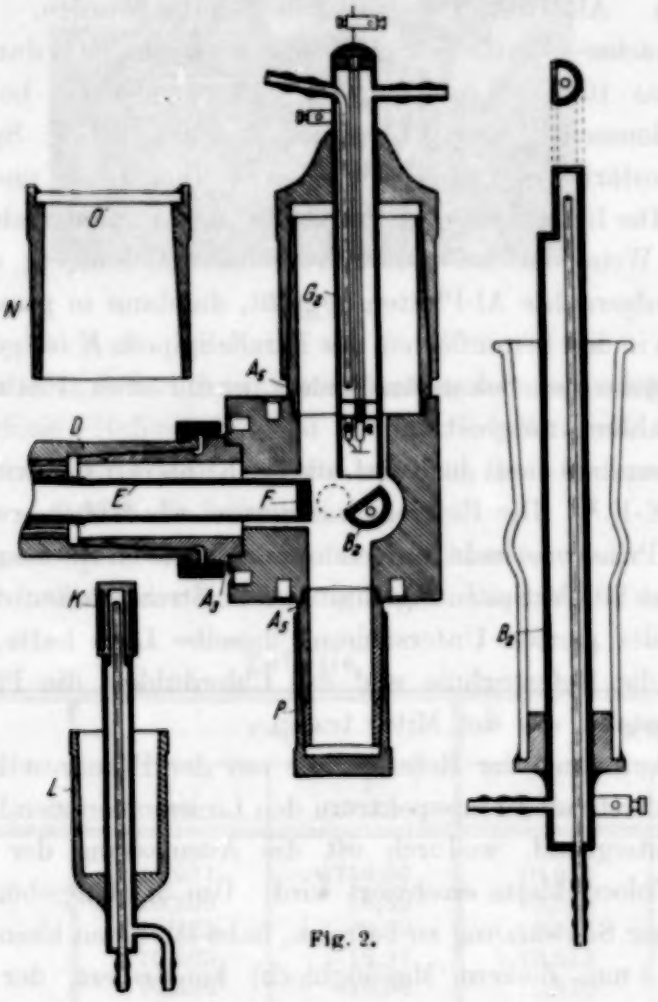


Fig. 2.

die Achse des Spaltrohres E gelegten Vertikalschnitt durch die Röhre, wenn sie nach der Primärmethode arbeitet. Im konischen Ansatzrohr A_5 paßt der Halter L des Sekundärstrahlers K und im Ansatzrohr A_6 die

Hülse N, die oben durch die mit Picein aufgekittete, kreisförmige Glasplatte O geschlossen ist. Bei „Sekundäraufnahmen" sind die Hülse P und die Glühkathode G_2 wggenommen und durch L und N ersetzt worden. Durch das Fenster O kann die Lage der emittierenden Fläche des Sekundärstrahlers K im Verhältnis zum Spalt F kontrolliert werden. Das Evakuieren der ganzen Apparatur geschieht durch ein Ansatzrohr im Boden des Röhrenkörpers (bei A_4 in Fig. 1), das durch ein Tombakrohr mit der Hochvakuumpumpe verbunden ist. Die Lötungen der Ansatzrohre A_1—A_7, die Antikathoden B_1 und B_2, die Glühkathoden G_1 und G_2, sowie der Sekundärstrahler K wurden alle mit fließendem Wasser gekühlt.

Die Röhre ist an einen Hochvakuumspektrographen nach Siegbahn[1]) angeschlossen. Als Gitter ist Kalkspat benutzt worden. Der Abstand Spektrometerachse—Platte beträgt 185,18 mm, was eine durchschnittliche Dispersion von 10,3 X-E./mm ergibt. Die Spaltweite betrug 0,1 mm. Die Expositionszeiten der Chlorlinien — bei 35 kV Spannung und 30 mA Stromstärke — lagen zwischen 4 (bei LiCl) und 10 Stunden (bei $BaCl_2$). Die Befestigung der Präparate am Sekundärstrahler K geschah in derselben Weise wie bei den Schwefeluntersuchungen: die Präparate wurden auf aufgerauhte Al-Platten gepreßt, die dann in passend gemachte Aussparungen in den Seitenflächen des Parallelipipeds K festgekeilt wurden. Jede Seitenfläche des Sekundärstrahlers wurde etwa 1 Stunde lang der Röntgenbestrahlung ausgesetzt.

Als Referenzlinie dient die $K\alpha_1$-Linie des Kupfers in der dritten Ordnung: $\lambda = 1537{,}40$ X-E.[2]). Die Referenzlinie wurde, wie früher erwähnt worden ist, mit der Primärmethode aufgenommen. Die Expositionszeit betrug 15 Minuten bei 20 kV Spannung und 15 mA Stromstärke. Die Kassette, die während der ganzen Untersuchung dieselbe Lage hatte, war so eingestellt, daß die Referenzlinie und das Chlordublett die Platte in etwa demselben Abstand von der Mitte trafen.

Bei der Aufnahme der Referenzlinie mit der Primärmethode gibt das gleichzeitig auftretende Bremsspektrum den Linien einen ziemlich kräftigen, schwarzen Untergrund, wodurch oft die Ausmessung der schwächeren α_2-Linie des Chlordubletts erschwert wird. Um die Umgebung der Chlorlinien von dieser Schwärzung zu befreien, habe ich einen kleinen drehbaren Schirm (aus 1 mm dickem Messingblech) konstruiert, der unmittelbar vor der photographischen Platte angebracht ist. Durch diesen Schirm, den man von außen her bewegen kann, wird die Hälfte der Platte, auf die

[1]) M. Siegbahn u. R. Thoraeus, Journ. Opt. Soc. Amer. **13**, 235, 1926.
[2]) M. Siegbahn, Ark. f. Mat., Astr. och Fysik (A) **21**, Nr. 21, 1929.

das Chlordublett fällt, während der Aufnahme der Referenzlinie verdeckt. In Fig. 3, die ein Gesamtbild der Röhre und des Spektrographen während einer „Sekundäraufnahme" wiedergibt, ist der äußere Teil dieser Vorrichtung für die Abschirmung durch den Pfeil angedeutet.

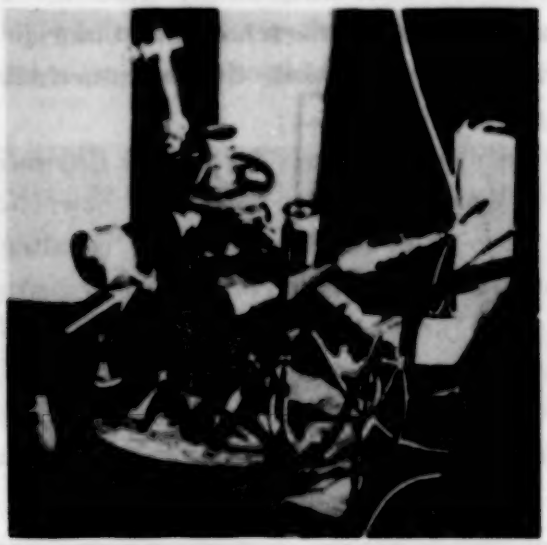


Fig. 3.

In den Tabellen 1 und 2 sind die Messungen zusammengestellt. Der Abstand Chlorlinie—Referenzlinie ist in den Tabellen mit a bezeichnet. Die Unsicherheit der λ-Werte dürfte wie bei den Untersuchungen an Schwefel etwa $\pm$ 0,07 X-E. betragen.

Tabelle 1 gibt die Meßergebnisse für die Chloride wieder. Die Tabelle enthält zwei Aufnahmen der Verbindung NaCl. Die erste ist mit der älteren

Tabelle 1.

Verbindung	$K\alpha_1$		$K\alpha_2$	
	a (mm)	λ (X-E.)	a (mm)	λ (X-E.)
LiCl	10,231	4718,36	10,524	4721,36
NaCl	10,230	18,35	10,518	21,30
NaCl	10,225	18,29	10,516	21,28
KCl	10,223	18,27	10,513	21,24
$CaCl_2$	10,226	18,30	10,510	21,21
$FeCl_3$	10,226	18,30	10,511	21,22
$CuCl_2$	10,227	18,32	10,514	21,26
$ZnCl_2$	10,227	18,32	10,513	21,24
$SrCl_2$	10,236	18,41	10,526	21,38
$CdCl_2$	10,230	18,35	10,519	21,31
$BaCl_2$	10,231	18,36	10,523	21,35

Sekundärstrahlröhre erhalten worden, bei der sowohl das Chlordublett als auch die Referenzlinie durch Röntgenstrahlen angeregt wurden. Die übrigen Aufnahmen der Tabelle 1 sind mit der neuen Sekundärstrahlröhre gemacht worden. Die Resultate der beiden NaCl-Aufnahmen stimmen, wie die Tabelle zeigt, sehr gut miteinander überein. Die Differenzen in der Lage der α_1- bzw. α_2-Linie der verschiedenen Chloride betragen maximal 0,14 und 0,17 X-E. Die Unterschiede dürften innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler liegen.

In Tabelle 2 sind die Messungen der beiden Chlorate und Perchlorate zusammengestellt. Von den beiden $NaClO_3$- bzw. $NaClO_4$-Platten ist die erste mit der älteren Sekundärstrahlröhre erhalten worden. Beide Chlorate zeigen innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmende Lage des Dubletts. Dasselbe gilt für die beiden Perchlorate. Dagegen sind, wie ein Vergleich der Tabellen 1 und 2 zeigt, die Dublette der Chlorate und Perchlorate im Verhältnis zu den Dubletten der Chloride nach kürzeren Wellen hin verschoben. Die Verschiebung ist für das Perchloratdublett am größten.

Tabelle 2.

Verbindung	$K\alpha_1$		$K\alpha_2$	
	a (mm)	λ (X-E.)	a (mm)	λ (X-E.)
$NaClO_3$	10,015	4716,14	10,298	4719,04
$NaClO_3$	10,019	16,18	10,309	19,15
$KClO_3$	10,014	16,13	10,306	19,12
$NaClO_4$	9,937	4715,34	10,230	4718,35
$NaClO_4$	9,945	15,42	10,232	18,37
$KClO_4$	9,941	15,38	10,236	18,41

Tabelle 3 enthält eine Übersicht der Resultate. Der Komponentenabstand $\Delta\lambda$ in der fünften Spalte ist innerhalb der Fehlergrenzen un-

Tabelle 3. Übersicht der Resultate.

Verbindung	Linie	λ Mittelwerte in X-E.	$\frac{\nu}{R}$	$\Delta\lambda$ (X-E.)	$\delta\lambda$ (X-E.)		δV (Volt)
$LiCl$, $NaCl$, KCl, $CaCl_2$, $FeCl_3$, $CuCl_2$, $ZnCl_2$, $SrCl_2$, $CdCl_2$, $BaCl_2$	α_1	4718,33	193,129	2,96	—		—
	α_2	4721,29	193,008				
$NaClO_3$, $KClO_3$	α_1	4716,15	193,218	2,95	2,18	2,19	1,21
	α_2	4719,10	193,097		2,19		
$NaClO_4$, $KClO_4$	α_1	4715,38	193,249	3,00	2,95	2,93	1,62
	α_2	4718,38	193,127		2,91		

abhängig von der chemischen Bindung des Chloratoms (Mittelwert: 2,97 X-E.). Die $\delta\lambda$-Werte der sechsten Spalte geben die Verschiebung des Dubletts der Chlorate und Perchlorate im Verhältnis zum Dublett der Chloride an. Die letzte Spalte enthält die entsprechenden Voltdifferenzen. Fig. 4 gibt in etwa vierfacher Vergrößerung die Aufnahmen von KCl, $KClO_3$ und $KClO_4$ wieder. Das verschiedene Aussehen des Untergrundes der Cu- und Cl-Linien ist durch die oben erwähnte Abschirmung der Chlor-

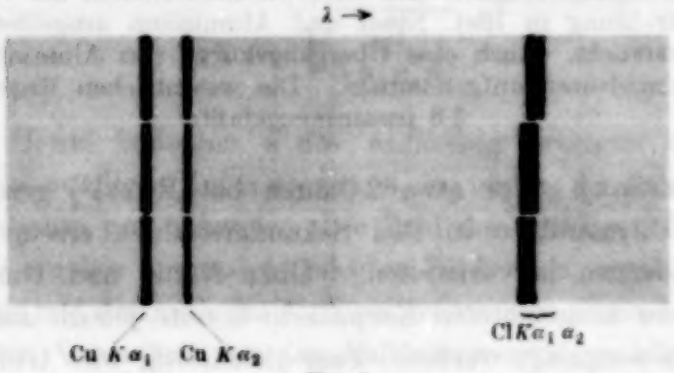


Fig. 4.

linien während der Aufnahme der Referenzlinie bedingt. Die kontinuierliche Schwärzung der linken Hälfte der Platten ist während der 15 Minuten langen Exposition der Referenzlinie entstanden, während welcher Zeit die rechte Hälfte der Platten durch den Schirm verdeckt war.

Herrn Prof. Dr. J. Koch sage ich meinen herzlichsten Dank für die freundliche Bereitwilligkeit, mit der er die Arbeit unterstützt hat.

Lund, Fysiska institutionen, März 1933.

Sekundäreffekte der kosmischen Ultrastrahlung.

Von **Erwin Fünfer** in Tübingen.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 29. März 1933.)

Es wird mit Hilfe einer Koinzidenzanordnung von drei bzw. fünf Zählrohren Zahl, Durchdringungsfähigkeit und Absorptionskoeffizient der von der kosmischen Ultrastrahlung in Blei, Eisen und Aluminium ausgelösten Sekundärstrahlung untersucht. Auch eine Übergangskurve von Aluminium nach Blei wird mit Koinzidenzen aufgenommen. Die wesentlichen Ergebnisse sind in § 8 zusammengefaßt.

§ 1. Einleitung. Vor etwa 2 Jahren hat Rossi[1]) gezeigt, daß die kosmischen Ultrastrahlen in Blei Sekundärstrahlen erzeugen, die fähig sind, Koinzidenzen hervorzurufen. Über Natur und Durchdringungsfähigkeit dieser neugebildeten Korpuskeln konnte jedoch aus diesen Versuchen nichts ausgesagt werden. Fast gleichzeitig wies Geiger[2]) darauf hin, daß es nach Versuchen von Heidecke möglich ist, mit dem Zählrohr eine Sekundärstrahlung der Ultrastrahlung nachzuweisen. Wurde nämlich über ein Zählrohr eine Absorberschicht gebracht, die zum Teil aus Blei, zum Teil aus Aluminium bestand, so ergaben sich Unterschiede in der Zahl der Zählrohrimpulse, wenn die Reihenfolge der beiden Absorberschichten, die die Ultrastrahlung zu durchsetzen hatte, vertauscht wurde. Dies wurde als Ausbildung einer Sekundärstrahlung in dem Absorber gedeutet. Die Reichweite dieser Sekundärkorpuskeln in Aluminium ergab sich zu etwa 5 cm. Auch Schindler[3]) konnte mit Hilfe der Ionisationskammer feststellen, daß in dünnen Schichten absorbierender Materie eine sekundäre Strahlung ausgelöst wird, die bei schweren Elementen besonders ausgeprägt ist.

Zweck der vorliegenden Arbeit war es, diese Erscheinung näher zu untersuchen und es lag nahe, hierzu eine Koinzidenzmethode zu verwenden.

§ 2. Versuchsanordnung. Fig. 1 gibt die Anordnung der drei Zählrohre wieder, deren Dreifachkoinzidenzen als Funktion der Dicke des über die Zählrohre gebrachten Materials untersucht wurden. Die Zählrohre sind mit parallelen Achsen in Dreiecksform angeordnet. Sie besaßen eine wirksame Länge von 25 cm, einen Durchmesser von 3 cm und ergaben im Mittel

---

[1]) B. Rossi. ZS. f. Phys. **68**. 64. 1931.
[2]) H. Geiger. Proc. Roy. Soc. London (A) **132**. 334. 1931.
[3]) H. Schindler. ZS. f. Phys. **72**. 625. 1931.

je 200 Stöße pro Minute. Eine ähnliche Anordnung wurde schon von Heidecke[1]) verwendet und von Rossi[2]) erstmals zum Nachweis von Sekundärstrahlen der Ultrastrahlen benutzt.

Die Auszählung der Dreifachkoinzidenzen erfolgte mit einem Koinzidenzverstärker, dem das Doppelgitterprinzip von Bothe[3]), wie es von Mott-Smith[4]) auf Dreifachkoinzidenzen angewandt wurde, zugrundeliegt. Das Auflösungsvermögen dieses Verstärkers wurde nach der Formel

$$v = \sqrt{\frac{N}{4\, n_1\, n_2\, n_3}}$$

berechnet. Hierin bedeuten v das Auflösungsvermögen in Sekunden, N die Zahl der zufälligen Koinzidenzen, n_1, n_2 und n_3 die Ausschlagszahlen der drei Zählrohre pro Sekunde. Die Zahl der zufälligen Koinzidenzen, gemessen mit regellos auseinandergelegten Zählrohren, ergab sich zu etwa 1,2 pro Stunde und demnach das Auflösungsvermögen zu rund $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ sec. Bei den ersten Versuchen war das Auflösungsvermögen allerdings etwas schlechter. Jedenfalls wurden aber die systematischen Koinzidenzen durch die zufälligen nicht wesentlich beeinflußt.

Für die folgenden Versuche wurden zwei Apparaturen hergestellt, die vollständig unabhängig voneinander arbeiteten. Sie waren unter einem Glasdach von etwa 0,3 cm Stärke so aufgestellt, daß die Ultrastrahlung in einem großen Raumwinkel ungehindert einfallen konnte.

§ 3. Die Sättigungskurven. Fig. 1 zeigt die Anordnung, die zur Messung der Sättigungskurven an Blei, Eisen und Aluminium verwendet wurde. Für die mit dieser Anordnung beobachteten Dreifachkoinzidenzen können, wie schon Street und Johnson[5]) hervorgehoben haben, drei verschiedene Sekundärprozesse (Gabelung, Mehrfachstrahl aus einem Atom, sukzessive Auslösung) einer primären Strahlung verantwortlich gemacht werden. Eine Entscheidung, inwieweit diese Möglichkeiten zutreffen, konnte aus den

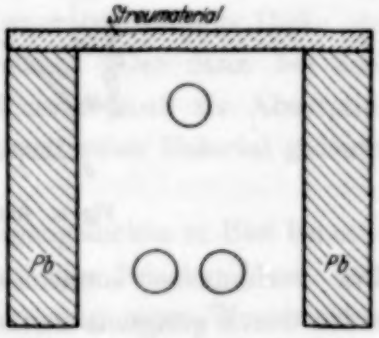


Fig. 1. Anordnung zur Messung der Sättigungskurven.

[1]) W. Heidecke, Tübinger Dissertation 1931.
[2]) B. Rossi, Phys. ZS. **33**, 304, 1932.
[3]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **59**, 1, 1929.
[4]) L. M. Mott-Smith, Phys. Rev. **39**, 403, 1932.
[5]) J. C. Street u. Th. H. Johnson, Phys. Rev. **42**, 142, 1932.

folgenden Versuchen nicht getroffen werden. Sie zeigen nämlich, daß wahrscheinlich die Streuung der Sekundärstrahlen in der Materie erheblich ist, wodurch eine Diskussion des Auslösevorgangs sehr erschwert wird.

Bei den Messungen mit der Anordnung der Fig. 1 ergab sich, daß die Zahl der Dreifachkoinzidenzen, d. h. die Zahl der ausgelösten Sekundärstrahlen mit wachsender Dicke des über den Zählrohren liegenden Mediums zu einem Maximum anstieg, um bei dickeren Schichten wieder abzufallen.

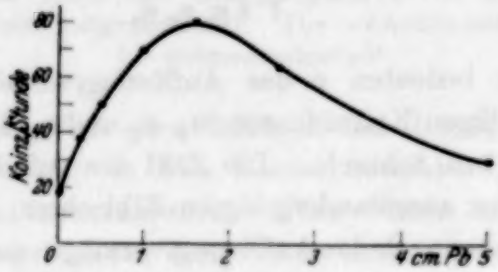


Fig. 2. Sättigungskurve an Blei.

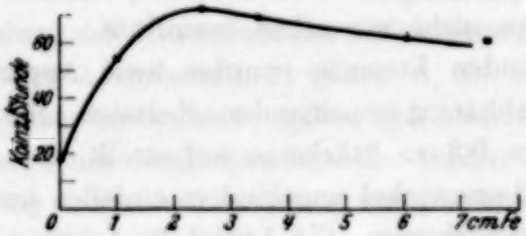


Fig. 3. Sättigungskurve an Eisen.

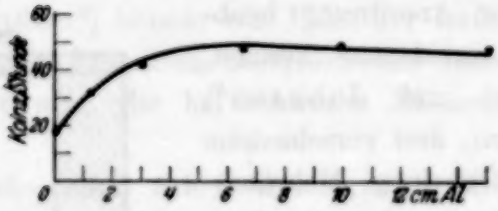


Fig. 4. Sättigungskurve an Aluminium.

Etwa vorhandene sonnenzeitliche Schwankungen der Ultrastrahlung wurden durch geeignete zeitliche Verteilung der Messungen ausgeschaltet. Ein seitlicher Bleipanzer sorgte dafür, daß die zufälligen Koinzidenzen möglichst herabgedrückt wurden. Später hat sich allerdings herausgestellt, daß auch dieser Seitenpanzer einen erheblichen Beitrag zu den beobachteten Dreifachkoinzidenzen liefert (s. § 5). Tabelle 1 gibt ein Beispiel einer solchen Meßreihe an Blei. Für jeden Meßpunkt ist die Summe aller Einzelmessungen nach Abzug der zufälligen Koinzidenzen eingetragen. Diese Einzelmessungen

waren über die verschiedenen Tages- und Nachtzeiten verteilt und stimmten innerhalb des statistischen Fehlers miteinander überein. Die Fig. 2, 3 und 4 zeigen die Sättigungskurven an Blei, Eisen und Aluminium. Die zufälligen Koinzidenzen sind bei allen Kurven schon abgezogen. Insgesamt wurden für die Bleikurve in 140 Stunden 6596 systematische Koinzidenzen gezählt. Unter entsprechenden Verhältnissen sind auch die Kurven an Eisen und Aluminium gewonnen.

Tabelle 1.
Sättigungskurve an Blei.

Pb-Schicht in cm	0	0,25	0,5	1,0	1,6	2,8	5,0
Gesamte Koinzidenzzahl . .	435	687	1191	1540	1004	1027	712
Gesamte Beobachtungszeit in Stunden	24	18	24	22	12	16	24
Mittlere Koinzidenzzahl pro Stunde	18	38	50	70	84	64	30

Nachdem die Messungen bis zu diesem Punkt fortgeschritten waren, erschien eine Arbeit von Rossi[1]), der mit einer ähnlichen Koinzidenzanordnung dreier Zählrohre Messungen an Blei und Eisen vorgenommen hat. Diese Messungen stimmen, soweit ein Vergleich möglich ist, mit den meinen überein.

§ 4. Diskussion der Sättigungskurven. Ganz allgemein sind die Kurven der Fig. 2, 3 und 4 so zu verstehen, daß die in dem durchsetzten Medium ausgelöste Sekundärstrahlung mit wachsender Schichtdicke dem Anstieg der Kurven entsprechend zunimmt und bei einer bestimmten Dicke, der Sättigungsdicke, ihren maximalen Wert erreicht. Der dann bei noch dickeren Schichten auftretende Abfall der Kurven muß als Absorption der primären erregenden Strahlung in dem betreffenden Material gedeutet werden.

In den vorliegenden Fällen lagen die Sättigungsdicken in Blei bei etwa 1,6 cm, in Eisen bei etwa 2,5 cm und in Aluminium bei etwa 7 cm. Alle drei Werte entsprechen in guter Übereinstimmung einer Wasserschicht von rund 18 cm Dicke. Die Intensität der Sekundärstrahlung bei der Sättigungsdicke ist für die drei Materialien verschieden, und zwar werden

[1]) B. Rossi, Rend. Lincei **15**, 734, 1932; Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen hat Rossi seine Versuche ausführlich in dieser Zeitschrift (**82**, 151, 1933) veröffentlicht. Soweit die Ergebnisse mit den hier behandelten Fragen verglichen werden können, besteht Übereinstimmung.

in schweren Medien mehr Sekundärstrahlen ausgelöst als in leichten. Das Verhältnis der Intensitäten für Blei, Eisen und Aluminium ist etwa 1 : 0,8 : 0,5.

Aus dem Anstieg der Kurven kann näherungsweise der Absorptionskoeffizient der sekundären Strahlung berechnet werden[1]). Dabei ist zu berücksichtigen, daß in den Kurven noch die sekundäre Strahlung der Luft und der Zählrohrwandungen enthalten ist. Es wurden deshalb die gemessenen Kurven auf die Schichtdicke Null extrapoliert und dann diejenige Schichtdicke bestimmt, bei der gerade der halbe Wert der maximalen Sekundärintensität erreicht ist (Halbwertsdicke). Aus der Halbwertsdicke D ist der Absorptionskoeffizient μ der Sekundärstrahlung in dem Medium, in dem sie ausgelöst wurde, nach der einfachen Beziehung

$$\mu \cdot D = \ln 2$$

berechnet und in Tabelle 2 eingetragen. Der Fehler, mit dem die Absorptionskoeffizienten behaftet sind, kann auf etwa $\pm 25\%$ geschätzt werden.

Tabelle 2.
Sättigungsdicke und Absorptionskoeffizient der Sekundärstrahlung für verschiedene Materialien.

Material	Sättigungsdicke	Halbwertsdicke	Absorptionskoeffizient	Massenabsorptionskoeffizient
Blei	1,6 cm	0,45 cm	1,53 cm^{-1} Pb	0,13 cm^2/g
Eisen	2,5 cm	0,6 cm	1,15 cm^{-1} Fe	0,15 cm^2/g
Aluminium	7,0 cm	1,8 cm	0,38 cm^{-1} Al	0,14 cm^2/g

Die gut übereinstimmenden Werte der Massenabsorptionskoeffizienten für die drei untersuchten Materialien scheinen darauf hinzudeuten, daß bei verschiedenen Absorbern wesentliche Unterschiede zwar in der Zahl, aber nicht in der Härte der Sekundärstrahlen bestehen. Im selben Sinne spricht auch ein Versuch, bei dem die Absorption der Sekundärstrahlen aus Blei in Aluminium untersucht wurde. Es zeigte sich dabei, daß eine Schicht von etwa 6,5 cm Aluminium die sekundäre Strahlung aus Blei praktisch vollkommen absorbierte.

Johnson[2]) hat aus den Messungen von Schindler[3]) ebenfalls Absorptionskoeffizienten der Sekundärstrahlung aus verschiedenen Materialien berechnet. Er findet z. B. für Sekundärstrahlen aus Blei, absorbiert

[1]) Siehe z. B. Handb. d. Exp.-Phys. **15**, 142, 1928.
[2]) Th. H. Johnson, Phys. Rev. **41**, 545, 1932.
[3]) H. Schindler, ZS. f. Phys. **72**, 625, 1931.

in Blei, einen Massenabsorptionskoeffizienten von 0,086 cm^2/g, für Sekundärstrahlen aus Eisen, absorbiert in Eisen, einen solchen von 0,039 cm^2/g. Diese Werte weichen erheblich von meinen Werten ab. Es ist dies aber kaum verwunderlich, wenn man bedenkt, daß bei den Schindlerschen Ionisationsmessungen alle im Absorber entstehenden Sekundärstrahlen mitgemessen werden, während bei den vorliegenden Versuchen nur Gruppen von Sekundärstrahlen (Koinzidenzen) registriert werden (s. § 3). Man weiß aus Untersuchungen von Skobelzyn[1]), Anderson[2]) u. a., daß solche Gruppen viel weniger häufig auftreten als einfache Korpuskeln und also zu Messungen mit der Ionisationskammer nur einen relativ kleinen Beitrag liefern.

Der Abfall der Kurven bei Schichtdicken, die größer sind als die Sättigungsdicke, ist jedenfalls bei Blei viel größer als man erwarten würde, wenn man den aus Koinzidenzmessungen bekannten Absorptionskoeffizienten[3])[4]) der Ultrastrahlung zugrundelegt. Es liegt somit die Vermutung nahe, daß als erregende Primärstrahlung der hier gemessenen Sekundärstrahlung im wesentlichen eine weiche Komponente der Ultrastrahlung in Betracht kommt. Dafür spricht auch die Tatsache, daß, wie in § 5 erläutert wird, die auslösende Strahlung hauptsächlich aus der Vertikalrichtung kommt.

§ 5. Der Einfluß des Bleiseitenpanzers. Bei Durchführung der eben beschriebenen Messungen zeigte sich, daß nach Entfernung des Seitenpanzers aus Blei die Zahl der gemessenen Dreifachkoinzidenzen erheblich absank, ein Beweis dafür, daß der seitliche Panzer ebenfalls einen Beitrag zu der beobachteten Sekundärstrahlung liefert. Von besonderer Bedeutung ist nun, daß der Betrag der seitlichen Streustrahlung stark von der Dicke der über den Zählrohren liegenden Bleischicht abhängt. Um diese Abhängigkeit klarzulegen, wurde die Bleikurve mit der Anordnung der Fig. 1 nochmals durchgemessen, und zwar sowohl mit als auch ohne einen seitlichen Bleipanzer von 5 cm Dicke. Kurve 1 in Fig. 5 ist mit Seitenpanzer, Kurve 2 ohne Seitenpanzer gewonnen. Die Differenzkurve 3 zeigt direkt die Abhängigkeit der sekundären Strahlung des Seitenpanzers von der Dicke der Bleischicht über den Zählrohren und gleicht in ihrem Verlauf wesentlich den Kurven 1 und 2. Insgesamt wurden für diese Kurven in 175 Stunden etwa 9700 Koinzidenzen gezählt.

---

[1]) D. Skobelzyn, ebenda **54**, 686, 1929.
[2]) C. D. Anderson, Phys. Rev. **41**, 405, 1932.
[3]) W. Bothe u. W. Kolhörster, ZS. f. Phys. **56**, 751, 1929.
[4]) B. Rossi, ebenda **68**, 64, 1931.

Eine weitere Frage von Bedeutung war die Abhängigkeit der Koinzidenzzahl von der Dicke des Seitenpanzers. Bei der Kurve der Fig. 6 blieb die Dicke der Bleischicht über den Zählrohren unverändert gleich 1,6 cm, während die Dicke des Pb-Seitenpanzers variiert wurde. Ohne Seitenwand ergibt sich eine bestimmte Zahl von Koinzidenzen, die von der Sekundärstrahlung der oberen Bleischicht herrührt. Nach Einschalten einer dünnen Seitenwand steigt die Koinzidenzzahl an, erreicht aber schon

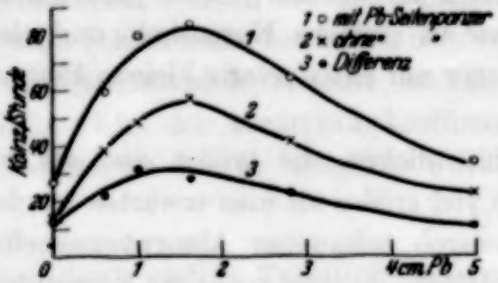


Fig. 5. Einfluß des Pb-Seitenpanzers.

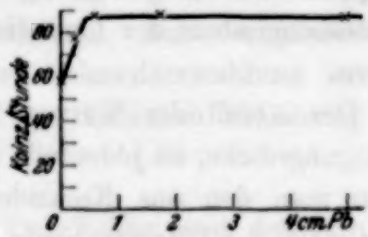


Fig. 6. Abhängigkeit der Streustrahlung des Seitenpanzers von der Schichtdicke.

bei einer Dicke der Seitenwand von 0,6 cm einen maximalen Wert, der bei weiterer Verstärkung des Seitenpanzers unverändert bestehen bleibt.

Die starke Abhängigkeit der seitlichen Streustrahlung von der über den Zählrohren liegenden Bleischicht und die Tatsache, daß der maximale seitliche Effekt schon bei einer Dicke des Seitenpanzers von 0,6 cm auftritt, machen es wahrscheinlich, daß wir hier einen Teil der in der oberen Bleischicht entstandenen Sekundärteilchen wiederfinden, die in die Seitenwand eingedrungen und dort so stark gestreut worden sind, da3 sie die Zählrohre durchsetzen können.

Aus der Kurve der Fig. 6 kann noch die weitere Folgerung gezogen werden, daß die Auslösung der beobachteten Sekundärstrahlung einer Komponente der Ultrastrahlung zugeschrieben werden muß, die vorzugsweise in der Vertikalrichtung einfällt. Denn sonst müßte ein merklicher Teil des beobachteten seitlichen Effektes dadurch zustande kommen, daß eine von außen auffallende Strahlung Sekundärstrahlen durch die Zählrohre schickt. Dann müßte aber die Kurve ähnlich verlaufen wie die Sättigungskurven und bei Schichten, die größer als 1,6 cm sind, einen Abfall zeigen.

Es lag nahe, in diesem Zusammenhang zu untersuchen, ob auch eine Bleischicht, die unterhalb des Zählrohrdreiecks liegt, zusätzliche Dreifachkoinzidenzen hervorruft. Hierzu wurde eine etwas gedrängtere Anordnung der Zählrohre (Fig. 7) benutzt.

Es wurden zwei Meßreihen ausgeführt: bei der einen befand sich über den Zählrohren kein Panzer, während unter dieselben wachsende Schichten von Blei gebracht wurden, bei der anderen lag ständig eine Schicht von 1,6 cm Blei über den Zählrohren, während die untere Bleischicht wiederum variiert wurde.

Fig. 8 zeigt das Ergebnis dieser Messungen. Als Abszisse der Kurven ist aufgetragen die Dicke der untenliegenden Bleischicht, als Ordinate

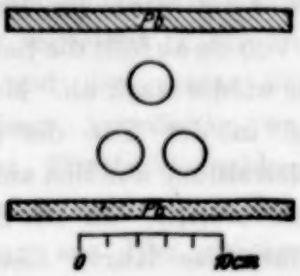


Fig. 7. Anordnung zum Nachweis der Rückwärtsstreuung.

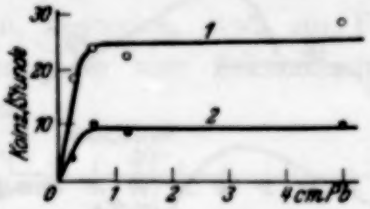


Fig. 8. Abhängigkeit der Rückwärtsstreuung von der Schichtdicke.
Kurve 1: 1,6 cm Pb über den Zählrohren.
Kurve 2: ohne Pb über den Zählrohren.

die Zahl der Dreifachkoinzidenzen, um welche die ursprüngliche Koinzidenzzahl nach Einschalten der unteren Bleischichten erhöht wurde. Beide Kurven zeigen, daß das Einschalten von Bleischichten unterhalb der Zählrohre eine Erhöhung der Koinzidenzzahl bewirkt, die, ähnlich wie bei der Streuung im seitlichen Panzer, bei einer Schichtdicke von etwa 0,6 cm einen höchsten Wert erreicht. Von Bedeutung ist, daß auch hier eine Bleischicht von 1,6 cm Dicke über den Rohren den Effekt bedeutend vergrößert. Wir müssen also annehmen, daß, ebenso wie im Seitenpanzer, eine Streuung von Sekundärteilchen in der unteren Schicht stattfindet, diesmal sogar um noch größere Winkel. Demgemäß ist auch die Zahl der gestreuten Teilchen erheblich kleiner.

§ 6. Verhalten der Sekundärstrahlung im Übergangsgebiet Aluminium—Blei. Die Sättigungskurven in § 3 haben gezeigt, daß die Ultrastrahlung in schweren Medien Sekundärstrahlen häufiger auslöst als in leichten. Es war deshalb zu erwarten, daß bei Aufnahme einer Absorptionskurve dann Unstetigkeiten auftreten, wenn die Ordnungszahl des Absorptionsmaterials sich ändert. Um über den Verlauf einer solchen Übergangskurve Aufschluß zu erhalten, wurde so vorgegangen, daß mit der Anordnung der Fig. 1, jedoch ohne seitlichen Panzer, zuerst eine Sättigungskurve an Aluminium aufgenommen wurde. Dann wurde von einer bestimmten Dicke des Aluminiums ab (10 cm) die Schicht weiter durch Blei vergrößert, so daß die Ultrastrahlung zuerst eine 10 cm dicke Schicht von Aluminium und dann eine Bleischicht wachsender Dicke zu durchdringen hatte.

Die Kurve in Fig. 9 zeigt das Meßergebnis. Als Ordinate ist aufgetragen die Zahl der Dreifachkoinzidenzen pro Stunde, als Abszisse das Wasseräquivalent der über den Zählrohren liegenden Schichten. Die reine Aluminiumkurve erreicht bei etwa 18 cm Wasseräquivalent einen Sättigungswert, schaltet man aber nach 10 cm Aluminium dünne Bleischichten ein, so wächst die Zahl der aus der Schicht austretenden Sekundärstrahlen erheblich an. Bei einer Pb-Schicht von etwa 1 cm wird ein Maximum erreicht. Von da ab fällt die Sekundärintensität wieder stark ab. Man sieht also, daß in der Tat die größere Sekundärstrahlung aus Blei aufs deutlichste hervortritt. In 181 Stunden wurden für diese Kurve 5540 Koinzidenzen gezählt.

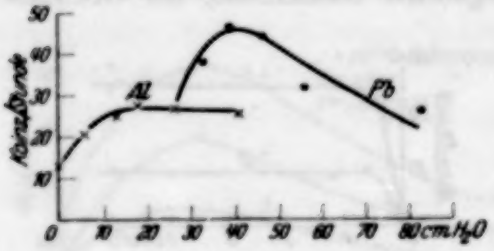


Fig. 9.
Übergangskurve Aluminium—Blei.

Sehr interessante Übergangseffekte sind bekanntlich bereits von Steinke[1]) und Schindler[2]) beobachtet und quantitativ verfolgt worden. Die Verschiedenheit der Meßmethoden läßt jedoch vorerst einen Vergleich der Ergebnisse nicht zu.

§ 7. Nachweis und Häufigkeit von Sekundärstrahlenbüscheln. Die vorangegangenen Versuche ließen vermuten, daß bei einem Teil der beobachteten Sekundärprozesse gleichzeitig mehrere Sekundärteilchen ausgelöst werden. Aufnahmen mit der Wilsonkammer von Skobelzyn[3]), Anderson[4]), Blackett und Occhialini[5]) u. a. haben schon früher das Auftreten solcher Gruppen von Sekundärstrahlen erwiesen. Es erschien daher aussichtsreich, zu versuchen, diese Sekundärstrahlenbüschel auch durch Koinzidenzen nachzuweisen und ihre Häufigkeit zu untersuchen. Dazu wurde die Anordnung der Fig. 10 verwendet.

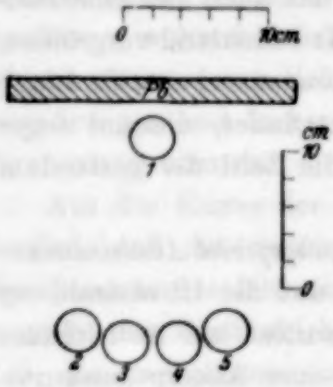


Fig. 10.
Fünffach-Koinzidenzanordnung zum Nachweis von Sekundärstrahlenbüscheln.

[1]) E. Steinke, ZS. f. Phys. **48**, 647, 1928.
[2]) H. Schindler, ebenda **72**, 625, 1931.
[3]) D. Skobelzyn, ebenda **54**, 686, 1929.
[4]) C. D. Anderson, Phys. Rev. **41**, 405, 1932.
[5]) P. M. S. Blackett u. G. P. S. Occhialini, Proc. Roy. Soc. London (A) **139**, 699, 1933.

Sie besteht aus fünf Zählrohren der in § 2 beschriebenen Art, deren Fünffachkoinzidenzen gemessen wurden. Gleichzeitig wurden noch die Dreifachkoinzidenzen der Rohre 1, 3 und 4 registriert, um einen Vergleich der Drei- und Fünffachkoinzidenzen zu ermöglichen. Gemessen wurde abwechselnd ohne bzw. mit Bleischichten von 1,5 und 5 cm Dicke über den Zählrohren.

Fünffachkoinzidenzen sind bei dieser Anordnung der Zählrohre offenbar nur dann möglich, wenn aus dem Blei gleichzeitig vier korpuskulare Strahlen, die die einzelnen Zählrohre durchsetzen, austreten, etwa ein Primärstrahl und drei seiner Sekundärstrahlen oder vier Sekundärstrahlen. Mit dieser Anordnung wurden nun in der Tat Fünffachkoinzidenzen erhalten, ein Beweis dafür, daß durch die Ultrastrahlung aus Blei gleichzeitig mehrere Sekundärteilchen nach verschiedenen Richtungen ausgelöst werden. Die Ergebnisse sind in Fig. 11 veranschaulicht. Kurve 1 zeigt die Dreifachkoinzidenzen der Zählrohre 1, 3 und 4, Kurve 2 die Fünffachkoinzidenzen aller Zählrohre in Abhängigkeit von der darüberliegenden Bleischicht. Die Ordinate der Kurve 2 ist gegenüber derjenigen der Kurve 1 um das Fünffache vergrößert.

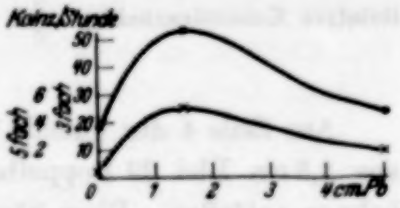


Fig. 11.
Abhängigkeit der Zahl der Sekundärstrahlengruppen von der Schichtdicke. Obere Kurve: Dreifachkoinzidenzen. Untere Kurve: Fünffachkoinzidenzen.

Ein Vergleich der beiden Kurven zeigt, daß Drei- und Fünffachkoinzidenzen in derselben Weise von der Dicke der über den Zählrohren liegenden Bleischicht abhängen. Es schien nun wertvoll, über die relative Häufigkeit der Sekundärprozesse, die in dem durch die Zählrohranordnung gegebenen Raumwinkel Drei- bzw. Vier- bzw. Fünffachkoinzidenzen erzeugen, eine Aussage zu machen. In der Tabelle 3 ist daher in der ersten Spalte die Koinzidenzsumme 12 + 13 + 14 + 15 eingetragen, wobei unter 12, 13 usw. die Zahl der Koinzidenzen von Zählrohr 1 mit Zählrohr 2, Zählrohr 3 usw. zu verstehen ist. Spalte 2 enthält die Summe der Dreifachkoinzidenzen 123 + 134 + 145 + 124 + 135 + 125 und entsprechendes gilt für Spalte 3 und 4. Symmetrische Koinzidenzen wie z. B. 1234 und 1345 sind nur einmal gemessen. Die Koinzidenzen 12, 13 usw. sind ohne, alle übrigen Koinzidenzen mit einer Bleischicht von 1,5 cm über den Zählrohren gemessen. Dabei sind von den Drei- bzw. Vierfachkoinzidenzen diejenigen Koinzidenzen abgezogen, die gleichzeitig eine Vier- bzw. eine Fünffachkoinzidenz erzeugen.

Tabelle 3.

Häufigkeit von Sekundärstrahlengruppen.

Koinzidenzsummen	12 + 13 + 14 + 15	123 + 134 + 145 + 124 + 135 + 125	1234 + 1345 + 1235 + 1245	12345
Mindestzahl der gleichzeitig auftretenden Strahlen .	1	2	3	4
Gemessene Koinzidenzzahl .	3188	3554	(85)	125
Mittlere Koinzidenzzahl pro Stunde	800	231	(35)	5
Relative Koinzidenzzahl . .	100	29	(4,5)	0,6

Aus Zeile 4 der Tabelle 3 ersieht man, daß auf 100 einfache Strahlen aus 1,5 cm Blei 29 Doppelbahnen, 4,5 Dreifachbahnen und 0,6 Vierfachbahnen entfallen. Diese Strahlenstatistik kann selbstverständlich nur als erste Näherung gelten, zumal ja auch dabei angenommen ist, daß jedes Zählrohr nur von einem Strahl einer Sekundärstrahlengruppe getroffen wird. Auch ist der Raumwinkel, für den die Statistik gilt, nur näherungsweise anzugeben und etwa auf Strahlrichtungen von 0 bis 50° um die Vertikale beschränkt. In den am Anfang dieses Paragraphen zitierten Untersuchungen mit der Wilsonkammer sind ebenfalls Angaben über die Häufigkeit von Sekundärstrahlengruppen gemacht. Ein genauer Vergleich ist jedoch nicht durchführbar, da die dort verwendeten Meßanordnungen erheblich von der hier benutzten Anordnung abweichen. Immerhin läßt sich sagen, daß größenordnungsmäßig Übereinstimmung besteht.

§ 8. Zusammenfassung. Die von der kosmischen Ultrastrahlung in Blei, Eisen und Aluminium ausgelöste Sekundärstrahlung besitzt eine Reichweite von rund 18 cm in Wasser und einen Massenabsorptionskoeffizienten von etwa 0,14 cm^2/g. Die Intensitäten der Sekundärstrahlung aus Blei, Eisen und Aluminium bei der Sättigungsdicke verhalten sich wie 1 : 0,8 : 0,5. Geht man bei Aufnahme einer Absorptionskurve von Aluminium zu Blei über, so prägt sich die größere Sekundärstrahlung aus Blei in der Kurve aufs deutlichste aus (Kurve 9).

Auch durch seitlich und unter den Zählrohren aufgestellte Bleiplatten wird die Zahl der Dreifachkoinzidenzen erhöht. Dies wird als Streuung der Sekundärstrahlen in diesen Metallen gedeutet.

Mittels einer Fünffach-Koinzidenzanordnung wird das Auftreten von Sekundärstrahlengruppen erwiesen und ihre Häufigkeit untersucht (Tabelle 3).

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Tübingen ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. H. Geiger, der die Anregung zu dieser Arbeit gab, möchte ich auch an dieser Stelle für seine wertvollen Ratschläge und seine fördernde Anteilnahme herzlichst danken. Für mannigfache Beratung bin ich auch Herrn Dr. H. Fesefeldt zu Dank verpflichtet.

Tübingen, im März 1933.

Theorie des Elektronenmikroskopes.

Von **Walter Glaser** in Prag.

(Eingegangen am 29. März 1933.)

Die Gaußsche Dioptrik und die Bildfehlertheorie der optischen Abbildung durch Elektronenstrahlen im axialsymmetrischen Felde wird entwickelt.

In einer früheren Arbeit[1]) haben wir gefunden, daß sich die Elektronenbewegung im axialsymmetrischen Feld aus zwei Komponenten zusammensetzt: aus dem Strahlengang in einem isotropen Medium mit dem Brechungsexponenten $m(r, z)$ und einer überlagerten Strahlendrehung. Ist die Strahlfortpflanzung im isotropen Medium bekannt, so läßt sich die Strahlendrehung daraus durch eine bloße Quadratur bestimmen.

Für den Brechungsexponenten $m(r, z)$ fanden wir den Ausdruck

$$m(r,z) = n(z) + \frac{r^2}{2} l(z) - \frac{r^4}{4} o(z) + \cdots, \tag{1}$$

in dem bei nichtrelativistischer Rechnung die Funktionen n, l und o durch die Feldgrößen $V(z)$ und $H = \frac{1}{c}\sqrt{\frac{e}{m}}\,\mathfrak{H}_z(z)$ auf folgende Art gegeben waren:

$$n(z) = \sqrt{(V_0 - V)}, \tag{2}$$

$$l(z) = \frac{1}{4}\frac{1}{\sqrt{(V_0 - V)}}\left(V'' - \frac{1}{2}H^2\right), \tag{3}$$

$$o(z) = \frac{1}{4}\frac{1}{\sqrt{(V_0 - V)^3}}\left[\left(V'' - \frac{1}{2}H^2\right)^2 - (V_0 - V)(V^{IV} - 2HH'')\right]. \tag{4}$$

Bei Berücksichtigung von Relativitäts- und Raumladungseinflüssen treten an die Stelle der Formeln (2), (3), (4) die Ausdrücke (36), (37), (38) und (40) aus E. O. II.

Das Einflußgebiet des elektromagnetischen Feldes denken wir uns durch zwei Ebenen E_0 und E_1 eingeschlossen, die die Achse in den Punkten $z = a$ und $z = b$ senkrecht schneiden mögen. Diese beiden Ebenen wollen wir als „Scheitelebenen" bezeichnen. Vor der Ebene E_0 und hinter der Ebene E_1 mögen also die Feldpotentiale V und $\mathfrak{A}$ konstant sein bzw. verschwinden. Der Brechungsexponent[2]) $n = \sqrt{(V_0 + \eta c^2 - V)(V_0 - V)}$ ist also für $z \leqq a$ konstant, und zwar überall gleich

$$n(a) = \sqrt{(V_0 + \eta c^2 - V(a))(V_0 - V(a))}, \tag{5}$$

[1]) Walter Glaser, ZS. f. Phys. **81**, 647, 1933. Zitiert als E. O. II. Die Funktionen $\alpha(z)$ und $\beta(z)$ dieser Arbeit werden hier mit $l(z)$ und $o(z)$ bezeichnet.

[2]) E. O. II, (36).

für $z \gtrless b$ ist er durch

$$n(b) = \sqrt{(V_0 + \eta c^2 - V(b))\,(V_0 - V(b))} \tag{6}$$

gegeben. In den Gebieten mit konstanten Brechungsexponenten, d. h. also außerhalb des Gebietes zwischen den beiden Scheitelebenen verlaufen demnach die Elektronenstrahlen geradlinig.

Als Differentialgleichung für achsennahe Strahlen erhielten wir in E. O. II (47) den Ausdruck

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\left(n\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}z}\right) = l(z)\,r. \tag{7}$$

Um hieraus die Abbildungsgleichungen für achsennahe unendlich kleine Objekte herzuleiten, gehen wir durch die Substitution

$$\frac{1}{s} = \frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}z} \tag{8}$$

von (7) zur entsprechenden Riccatischen Differentialgleichung über. Wegen (8) und (7) ergibt sich hieraus zunächst

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\left(\frac{n}{s}\cdot r\right) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\left(n\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}z}\right) = l(z)\,r$$

und durch nochmaliges Einsetzen von $\frac{1}{s} = \frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}z}$ schließlich die gesuchte Riccatische Differentialgleichung

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\left(\frac{n}{s}\right) = -\frac{n}{s^2} + l(z). \tag{9}$$

Durch die Substitution (8) wird nun aus dem allgemeinen Integral der Differentialgleichung (7) das allgemeine Integral der Differentialgleichung (9), wobei ein konstanter Faktor, mit dem die Lösung der linearen Differentialgleichung multipliziert werden kann, bei der Substitution (8) keine Rolle spielt. Sind nun $r_1(z)$ und $r_2(z)$ Lösungen von (7) mit den Anfangsbedingungen

$$\left.\begin{aligned} r_1(a) &= 1, \quad r_1'(a) = 0, \\ r_2(a) &= 0, \quad r_2'(a) = 1, \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

so ist das allgemeine Integral von (7) durch $r = c_1 r_1(z) + r_2 r_2(z)$ gegeben. Hieraus folgt auf Grund von (8) das allgemeine Integral[1]) der Riccatischen Differentialgleichung in der Gestalt

$$\frac{1}{s} = \frac{c_1 r_1'(z) + c_2 r_2'(z)}{c_1 r_1(z) + c_2 r_2(z)}. \tag{11}$$

[1]) Siehe auch Frank-Mises, I. Bd., VI. § 2, S. 301.

Insbesondere ist
$$\frac{1}{s} = \frac{r_1'(z)\, s_0 + r_2'(z)}{r_1(z)\, s_0 + r_2(z)} \tag{12}$$
dasjenige Integral, das an der Stelle $z = a$ den Wert $1/s_0$ annimmt. Zwischen den Funktionswerten von $s(z)$ in den Punkten $z = a$ und $z = b$ besteht somit die projektive Transformation
$$s(b) = \frac{r_1(b)\, s(a) + r_2(b)}{r_1'(b)\, s(a) + r_2'(b)}. \tag{13}$$
$s(a)$ und $s(b)$ sind hierbei nach (8) durch
$$s(a)\, r'(a) = r(a), \quad s(b)\, r'(b) = r(b) \tag{14}$$
definiert.

Die Objektpunkte wollen wir nun auf ein Koordinatensystem beziehen, das den Schnittpunkt der Ebene E_0 mit der Achse zum Ursprung hat. Im Bildraum habe das analoge Koordinatensystem seinen Ursprung im Achsenschnittpunkt der Scheitelebene E_1. Die positive Richtung sei in beiden Systemen diejenige von links nach rechts. Der im Objektraum geradlinig verlaufende, durch den Punkt 0 und $r = r(a)$ der Ebene E_0 gehende Strahl hat hier die Gleichung
$$r - r(a) = r'(a)\, x.$$
Die Koordinate x_0 seines Schnittpunktes mit der Achse ist also durch
$$x_0 r'(a) = -r(a) \tag{15}$$
gegeben.

Analog erhält man für den Achsenschnittpunkt x_1 dieses Strahles im Bildraum
$$x_1 r'(b) = -r(b). \tag{16}$$
Hieraus folgt nach (13) auf Grund von (14) für die Beziehung zwischen Gegenstandsentfernung x_0 und Bildentfernung x_1 von den entsprechenden Scheitelebenen der Ausdruck
$$x_1 = -\frac{r_1(b)\, x_0 - r_2(b)}{r_1'(b)\, x_0 - r_2'(b)}. \tag{17}$$

Um nun die Relation, die zwischen Bildgröße y_1 und Objektgröße y_0 besteht, herzuleiten, betrachten wir den Strahl, der im Objektraum parallel zur Achse in der Entfernung y_0 verläuft. Wegen (10) ist seine Gleichung
$$y = y_0 r_1(z). \tag{18}$$
Da dieser Strahl im Bildraum durch den Punkt 0, $y = y(b)$ in der Ebene E_1 geht, ist seine Gleichung im Bildraum gegeben durch
$$y - y(b) = y'(b) \cdot x. \tag{19}$$
Hieraus folgt für y_1
$$y_1 = [r_1'(b)\, x_1 + r_1(b)]\, y_0.$$

Setzt man für x_1 seinen Wert aus (17) ein, so ergibt sich die Beziehung zwischen Objekt- und Bildgröße in der Gestalt

$$y_1 = -\frac{r_1 r_2' - r_2 r_1'}{r_1' x_0 - r_2'} y_0. \tag{20}$$

Die Formeln (17) und (20) besagen, daß zwischen Objekt- und Bildraum eine *zentrierte projektive Abbildung* besteht, sofern achsennahe Strahlen zur Abbildung verwendet werden. Dies ist allein bedingt durch die Tatsache, daß die Differentialgleichung (7) für den Strahlengang eine homogene lineare Differentialgleichung zweiter Ordnung ist.

Die in den Formeln (17) und (20) ausgedrückten Abbildungsgesetze wollen wir nun auf die in der geometrischen Optik übliche Form bringen und die hier auftretenden, die optische Abbildung charakterisierenden Konstanten berechnen. Zunächst erhält man durch Auflösung der Gleichungen (17) und (20) nach x_0 und y_0

$$x_0 = \frac{r_2'(b)\, x_1 + r_2(b)}{r_1'(b)\, x_1 + r_1(b)}, \quad y_0 = -\frac{y_1}{r_1'(b)\, x_1 + r_1(b)}. \tag{21}$$

Aus (17) und (20) folgt, daß die Punkte, die auf der Ebene

$$F_0 = r_1'(b)\, x_0 - r_2'(b) = 0 \tag{22}$$

des Objektraumes liegen, auf die unendlich fernen Punkte des Bildraumes abgebildet werden. Umgekehrt ergibt sich aus (21), daß den Bildpunkten auf der Ebene

$$F_1 = r_1'(b)\, x_1 + r_1(b) = 0 \tag{23}$$

des Bildraumes die unendlich fernen Objektpunkte entsprechen. Die beiden Ebenen F_0 und F_1 sind somit die *Brennebenen* des Bild- und Objektraumes. Parallele Strahlen des Objektraumes schneiden sich in einem Punkte der Brennebene des Bildraumes und umgekehrt. Die beiden Brennebenen stehen senkrecht auf der Achse, und sie haben von den beiden Scheitelebenen E_0 und E_1 bzw. die Entfernungen

$$x_{f_0} = \frac{r_2'(b)}{r_1'(b)}, \quad x_{f_1} = -\frac{r_1(b)}{r_1'(b)}. \tag{24}$$

Die Durchstoßpunkte der beiden Brennebenen mit der Achse, deren Koordinaten x_{f_0} und x_{f_1} durch (24) gegeben sind, sind die *Brennpunkte*. Wir wollen nun die beiden Koordinatensysteme statt in die Scheitelpunkte E_0 und E_1 in die Brennpunkte F_0 und F_1 der Abbildung verlegen. Wir setzen deshalb[1])

$$X = x_0 - x_{f_0}, \quad X' = x_1 - x_{f_1},$$

[1]) Später haben wir [vgl. (42), (44)] statt X, X', da wir diesen Buchstaben für andere Größen verwenden, Z und Z' geschrieben.

also
$$\left.\begin{aligned} r_1'(b)\,X = r_1'(b)\,x_0 - r_2'(b), \quad r_1'(b)\,X' = r_1'(b)\,x_1 + r_2(b), \\ Y = y_0, \quad Y' = y_1, \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

und erhalten für die Abbildungsgleichungen (17) und (20)

$$X = \frac{r_1'(b)\,r_2(b) - r_1(b)\,r_2'(b)}{r_1'^2\,X'}, \quad Y = -\frac{1}{r_1'\,X'}\,Y'; \tag{26}$$

setzt man weiter

$$f = \frac{r_1'(b)\,r_2(b) - r_1(b)\,r_2'(b)}{r_1'(b)}, \quad f' = -\frac{1}{r_1'(b)}, \tag{27}$$

so erhalten die Abbildungsgleichungen (26) die bekannte Gestalt

$$\frac{Y'}{Y} = \frac{f}{X} = \frac{X'}{f'}, \quad X\,X' = f \cdot f'. \tag{28}$$

f und f' sind die *Brennweiten* des Systems. Für je zwei Strahlen $r_1(z)$ und $r_2(z)$ besteht nach E. O. II (62) die Relation

$$r_1(z)\,r_2'(z) - r_1'(z)\,r_2(z) = \frac{c}{n(z)}. \tag{29}$$

Nimmt man im besonderen für $r_1(z)$ und $r_2(z)$ die in (10) angegebenen Lösungen und schreibt Gleichung (29) für den Objektraum an, so ergibt sich

$$c = n(a)$$

und Gleichung (29) erhält für den Punkt $z = b$ die Gestalt

$$r_1(b)\,r_2'(b) - r_1'(b)\,r_2(b) = \frac{n(a)}{n(b)}. \tag{30}$$

Nach (27) besteht somit zwischen den beiden Brennweiten f und f' die Beziehung

$$\frac{f}{n(a)} = -\frac{f'}{n(b)}, \tag{31}$$

die schon in E. O. II (69) angegeben wurde. Die *Lateralvergrößerung*

$$\frac{Y'}{Y} = \frac{f}{X} = \frac{X'}{f'} \tag{32}$$

wird gleich 1 für $X = f$, d. h. für $X' = f'$. Die hierdurch bestimmten zur Achse senkrecht liegenden konjugierten Ebenen, die ohne Vergrößerung aufeinander abgebildet werden, sind die *Hauptebenen* H_0 und H_1 der optischen Abbildung. Die Durchstoßpunkte dieser beiden Ebenen, die Hauptpunkte H und H' haben von den Brennpunkten die Entfernung f und f'; sie sind somit auch nach (27) als gegeben zu betrachten.

Da die Abbildung durch achsennahe Strahlen im elektronenoptischen Instrument die Verwirklichung einer zentrierten projektiven Abbildung

ist, lassen sich auch alle weiteren Schlüsse über eine solche wortwörtlich wiederholen. Wie man aus (32) erkennt, hängt die Lateralvergrößerung wohl von X (bzw. X'), nicht aber von Y (bzw. Y') ab; d. h. eine zur Achse des Systems senkrechte Figur wird ähnlich abgebildet. Ferner erinnern wir an folgende Tatsachen[1]). Ein vom Punkte X der Achse des Systems ausgehender Strahl treffe die eine Hauptebene im Abstande c von der Achse. Der konjugierte Strahl trifft dann die andere Hauptebene im selben Abstande c von der Achse. Sind u und u' die Neigungswinkel dieser Strahlen gegen die Achse, so gilt

$$\operatorname{tg} u = \frac{c}{f - X}, \quad \operatorname{tg} u' = \frac{c}{f' - X'} \tag{33}$$

und nach (32)

$$\frac{\operatorname{tg} u}{\operatorname{tg} u'} = \frac{f - X}{f' - X'} = -\frac{X}{f'} = -\frac{f}{X'}. \tag{34}$$

Man nennt diese Größe bekanntlich *Konvergenzverhältnis* oder *Angularvergrößerung*. Sie wird $= 1$ für $X = -f'$ und $X' = -f$; die hierdurch bestimmten konjugierten Punkte sind die *Knotenpunkte* des Systems. Sie haben die Eigenschaft, daß durch sie hindurchgehende einander konjugierte Strahlen parallel sind. Ihre Entfernung ist gleich der Entfernung der Hauptebenen voneinander. Ist $n(a)$ gleich $n(b)$, also $f = -f'$, so fallen die Knotenpunkte mit den Hauptpunkten zusammen. Führt man an Stelle von X und X' die Abstände α und α' von den Hauptpunkten ein, so erhält (28) die Gestalt

$$\frac{f}{\alpha} + \frac{f'}{\alpha'} = -1 \quad \text{und für } n(a) = n(b) \quad \frac{1}{\alpha'} - \frac{1}{\alpha} = \frac{1}{f} = -\frac{1}{f'}. \tag{35}$$

Wegen (27) und (31) hat man

$$ff' = -\frac{1}{r_1'^2}\frac{n(a)}{n(b)} < 0, \tag{36}$$

die Abbildung ist also eine *rechtläufige* und es entspricht nach (28) wachsendem X auch wachsendes X', so daß Objekt und Bild in derselben Richtung wandern.

Wir haben gesehen, daß sich alle Elemente der optischen Abbildung im Gaußschen Fall berechnen lassen, wenn man die zwei Integrale $r_1(z)$ und $r_2(z)$ der Differentialgleichung (7) mit den Anfangsbedingungen (10) bestimmt hat. Läßt sich (7) nicht elementar integrieren, so kann man mittels der in E. O. II besprochenen Methode der sukzessiven Approxi-

[1]) Siehe hierzu P. Drude, Lehrbuch der Optik, S. 15ff., Leipzig 1906 oder M. Born, Optik, S. 65, 66, Berlin 1933.

mation $r_1(z)$ und $r_2(z)$ mit beliebiger Genauigkeit bestimmen. Da $r_1(z)$ nach E. O. II (120) durch

$$r_1(z) = 1 + \varphi_{1a}(z) + \varphi_{2a}(z) + \cdots \tag{37}$$

gegeben ist, worin die Funktionen $\varphi_{\nu_a}(z)$ sukzessive aus

$$\left.\begin{aligned} \varphi_{1a}(z) &= \int_a^z \frac{\mathrm{d}\,z_2}{n(z_1)} \int_a^{z_2} l(z_1)\,\mathrm{d}\,z_1\,, \\ \varphi_{2a}(z) &= \int_a^z \frac{\mathrm{d}\,z_4}{n(z_2)} \int_a^{z_4} l(z_3)\,\mathrm{d}\,z_3 \int_a^{z_3} \frac{\mathrm{d}\,z_2}{n(z_2)} \int_a^{z_2} l(z_1)\,\mathrm{d}\,z_1 \ldots \text{ usw.} \end{aligned}\right\} \tag{38}$$

zu bestimmen sind, so hat man wegen (24) für x_{f_1} die Formel

$$x_{f_1} = -\frac{1 + \varphi_{1a}(b) + \varphi_{2a}(b) + \cdots}{n(b)\,[\psi_{1a}(b) + \psi_{2a}(b) + \cdots]}. \tag{24a}$$

Die Funktionen ψ_{ν_a} sind durch

$$\psi_{1a}(z) = \int_a^z l(z_1)\,\mathrm{d}\,z_1, \quad \psi_{2a}(z) = \int_a^z l(z_3)\,\mathrm{d}\,z_3 \int_a^{z_3} \frac{\mathrm{d}\,z_2}{n(z_2)} \int_a^{z_2} l(z_1)\,\mathrm{d}\,z_1 \ldots \text{ usw.} \tag{39}$$

gegeben. Da man Bild- mit Objektraum vertauschen kann, erhält man aus (39) x_{f_0}, indem man a und b einfach vertauscht:

$$x_{f_0} = -\frac{1 + \varphi_{1b}(a) + \varphi_{2b}(a) + \cdots}{n(a)\,[\psi_{1b}(a) + \psi_{2b}(a) + \cdots]}. \tag{24b}$$

Für die beiden Brennweiten f und f' ergibt sich nach (27) und (31)

$$f = \frac{n(a)}{\psi_{1a}(b) + \psi_{2a}(b) + \cdots}, \quad f' = -\frac{n(b)}{\psi_{1a}(b) + \psi_{2a}(b) + \cdots}. \tag{40}$$

Also ist nach E. O. II (100) [die beiden Nenner in 40!]

$$\begin{aligned} D = &\int_a^b l(z)\,\mathrm{d}\,z + \int_a^b l(z_3)\,\mathrm{d}\,z_3 \int_a^{z_3} \frac{\mathrm{d}\,z_2}{n(z_2)} \int_a^{z_2} l(z_1)\,\mathrm{d}\,z_1 \\ &+ \int_a^b l(z_5)\,\mathrm{d}\,z_5 \int_a^{z_5} \frac{\mathrm{d}\,z_4}{n(z_4)} \int_a^{z_4} l(z_3)\,\mathrm{d}\,z_3 \int_a^{z_3} \frac{\mathrm{d}\,z_2}{n} \int_a^{z_2} l(z_1)\,\mathrm{d}\,(z_1) + \cdots \end{aligned} \tag{41}$$

als die *Brechkraft* unserer elektronenoptischen Linse[1]) anzusprechen. Über die Konvergenz dieser Reihe gilt das in E. O. II, § 10 Gesagte.

[1]) Nimmt man in (41) nur das erste Integral und setzt für $l(z)$ aus (3) ein, so ergibt sich für $H = 0$ eine Formel, die von H. Johannson und O. Scherzer in ZS. f. Phys. **80**, 185, 1933 angegeben wurde.

Die bisher abgeleiteten Beziehungen bilden in ihrer Gesamtheit die Gaußsche Dioptrik. Um ihren Gültigkeitsbereich zu erweitern, hat man die Gesetze der Abbildung von höherer Ordnung zu entwickeln und die Größen, welche die Abweichung vom Gaußschen Fall bedingen, zum Verschwinden zu bringen oder wenigstens auf einen möglichst kleinen Wert herabzudrücken. Dies ist die Aufgabe der *Bildfehlertheorie*. Wir schließen uns im folgenden den „Untersuchungen zur geometrischen Optik" von K. Schwarzschild[1]) an. Da der Inhalt dieser schönen Arbeit nun durch das Buch[2]) von M. Born leicht zugänglich ist, sollen im folgenden diejenigen Gedankengänge, welche mit denen von Schwarzschild parallel laufen, nur flüchtig skizziert werden. Die Methode Schwarzschilds ist der Störungsrechnung der Astronomie nachgebildet. Hier werden zunächst derartige Variable, die kanonischen Bahnelemente eingeführt, die bei der ungestörten Bewegung konstant bleiben. Hernach werden ihre kleinen Änderungen aus einer Störungsfunktion hergeleitet. Die Rolle der ungestörten Bewegung spielt hier der Gaußsche Strahlengang, und das Analogon zu den kanonischen Bahnelementen sind die *„Seidelschen Koordinaten"*, die also dadurch definiert sind, daß sie erstens den achsennahen Strahl festlegen und zweitens bei den Brechungen durch das System hindurch konstant bleiben. Die Änderungen dieser Koordinaten bei Berücksichtigung von höheren Gliedern leitet man aus einer Art von Störungsfunktion, dem *Seidelschen Eikonal* her. In der Entfernung s_0 von der ersten Scheitelebene E_0 befinde sich die *Objektebene*, in der wir die Koordinaten mit X_0 und Y_0 bezeichnen. Die *Eintrittspupille* habe von E_0 die Entfernung t_0, und die Koordinaten des Schnittpunktes eines beliebigen Strahles mit ihr werden mit $\overline{X}_0$ und $\overline{Y}_0$ bezeichnet. In den zu diesen beiden Ebenen konjugierten Ebenen, der *Bildebene* und der Ebene der *Austrittspupille*, seien die Koordinaten X_1, Y_1 bzw. $\overline{X}_1$, $\overline{Y}_1$. Führt man in Bild- und Objektebene Längeneinheiten l_1 und l_0 ein, die durch die Vergrößerung beim Gaußschen Strahlengang

$$\frac{l_1}{l_0} = \frac{f_0}{Z_0}\,\frac{Z_1}{f_1} \tag{42}$$

definiert sind, so schreibt man für die Seidelschen Koordinaten in Objekt- und Bildebene

$$\left.\begin{aligned} x_0 &= C\frac{X_0}{l_0}, \quad x_1 = C\frac{X_1}{l_1}, \\ y_0 &= C\frac{Y_0}{l_0}, \quad y_1 = C\frac{Y_1}{l_1}. \end{aligned}\right\} \tag{43}$$

[1]) K. Schwarzschild, Abhandl. d. Kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Math.-Phys. Kl. IV, Nr. 1, 1905.

[2]) Max Born, Optik, S. 68—103, Berlin 1933.

Analog definieren wir die Seidelschen Koordinaten in den beiden konjugierten Pupillenebenen durch die Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} \xi_0 &= \frac{\overline{X}_0}{\lambda_0}, \quad \eta_0 = \frac{\overline{Y}_0}{\lambda_0}, \quad \xi_1 = \frac{\overline{X}_1}{\lambda_1}, \\ \eta_1 &= \frac{\overline{Y}_1}{\lambda_1} \text{ mit } \frac{\lambda_1}{\lambda_0} = \frac{f_0}{Z_0 + M_0} = \frac{Z_1 + M_1}{f_1} \end{aligned}\right\} \tag{44}$$

und $M_0 = t_0 - s_0$, $M_1 = t_1 - s_1$. Die in (43) auftretende Konstante C wollen wir im besonderen noch wegen der aus (28) leicht herleitbaren Relation

$$\frac{n(a)\, l_0\, \lambda_0}{M_0} = \frac{n(b)\, l_1\, \lambda_1}{M_1} \tag{45}$$

gleich

$$C = \frac{n(a)\, l_0\, \lambda_0}{M_0} = \frac{n(b)\, l_1\, \lambda_1}{M_1} \tag{46}$$

wählen. Wird ein Strahl durch das Koordinatenpaar $x_0 y_0$ und ξ_1, η_1 in Objektebene und Austrittspupille festgelegt, so bestimmen sich die Änderungen der Koordinaten zwischen zwei konjugierten Ebenen aus dem Seidelschen Eikonal $S(x_0, y_0, \xi_1, \eta_1)$ durch die Formeln[1])

$$\left.\begin{aligned} \xi_1 - \xi_0 &= \frac{\partial S}{\partial x_0}, \quad x_1 - x_0 = -\frac{\partial S}{\partial \xi_1}; \\ \eta_1 - \eta_0 &= \frac{\partial S}{\partial y_0}, \quad y_1 - y_1 = -\frac{\partial S}{\partial \eta_1}. \end{aligned}\right\} \tag{47}$$

Im Gaußschen Falle ist $x_1 = x_0$, $\xi_1 = \xi_0$ usw. Wenn also die Funktion $S(x_0, y_0, \xi_1, \eta_1)$ (d. h. der „Elektronenweg") für einen durch Objektpunkt x_0, y_0 und Durchstoßpunkt ξ_1, η_1 durch die Austrittspupille bestimmten Strahl gegeben ist, so lassen sich aus ihr die Änderungen ableiten, welche die Koordinaten der Schnittpunkte des Strahles mit der Bildebene und der Ebene der Eintrittspupille gegenüber ihren Werten nach der Gaußschen Dioptrik ($x_1 = x_0$, $\xi_1 = \xi_0$, $y_1 = y_0$, $\eta_1 = \eta_0$) erfahren. Setzt man

$$R = x_0^2 + y_0^2, \; \varkappa = x_0 \xi_1 + y_0 \eta_1, \; \varrho = \xi_1^2 + \eta_1^2, \tag{48}$$

so hat $S(x_0, y_0, \xi_1, \eta_1)$ bis auf Glieder sechster Ordnung die Gestalt

$$S = -\frac{A}{4} R^2 - \frac{B}{4} \varrho^2 + C \varkappa^2 - \frac{D}{2} R \varrho + E R \varkappa + F \varrho \varkappa. \tag{49}$$

[1]) Siehe K. Schwarzschild, l. c. S. 10, Gleichung (12); M. Born, l. c. S. 88, Gleichung (11).

Legt man die $y-z$-Ebene durch den Objektpunkt, setzt also $x_0 = 0$, so ergibt (47) nach (49) für $\Delta x = x_1 - x_0 = x_1$ und $\Delta y = y_1 - y_0$ die Werte

$$\Delta x = -\frac{\partial S}{\partial \xi_1} = \xi_1 \{B(\xi_1^2 + \eta_1^2) + D y_0^2 - 2F y_0 \eta_1\}, \tag{50}$$

$$\Delta y = -\frac{\partial S}{\partial \eta_1} = y_0 \{2C y_0 \eta_1 - E y_0^2 - F(\xi_1^2 + \eta_1^2)\} + \eta_1 \{B(\xi_1^2 + \eta_1^2) + D y_0^2 - 2F y_0 \eta_1\}.$$

Es gibt also fünf Bildfehler dritter Ordnung B, C, D, E, F[1]). Um die Bedeutung der einzelnen Konstanten A, B, C, D, E, F zu erkennen, betrachtet man nach Schwarzschild die sogenannte *Aberrationskurve*. Das ist jene Kurve der Bildebene, die man erhält, wenn man von einem Objektpunkt alle Strahlen zieht, die in der Austrittspupille einen Kreis vom Radius σ durchsetzen. Ist σ überhaupt der Radius der Austrittspupille, so wird das Innere der Aberrationskurve das verwaschene Bild des Objektpunktes. Der Kreis in der Austrittspupille sei durch

$$\xi_1 = \sigma \cos \psi, \quad \eta_1 = \sigma \sin \psi \tag{51}$$

gegeben. Ordnet man die Fehler in ihrer Abhängigkeit von Achsenabstand des Objektpunktes y_0 und Pupillenradius σ, so erhält man

$$\left.\begin{aligned} \Delta x &= B\sigma^3 \sin\psi - F\sigma^2 y_0 2\sin\psi\cos\psi + D_0^2 \sigma y_0^2 \sin\psi, \\ \Delta y &= B\sigma^3 \cos\psi - F\sigma^2 y_0 (1 + 2\cos^2\psi) + (2C + D)\sigma y_0^2 \cos\psi - E y_0^2. \end{aligned}\right\} \tag{52}$$

Indem man in (52) immer alle Konstanten bis auf eine Null setzt, kann man den Einfluß des entsprechenden Bildfehlers auf die optische Abbildung erkennen. B bestimmt die *sphärische Aberration*, F die *Koma*, C und D sind durch *Astigmatismus* und *Bildwölbung* bedingt. Man findet für den Krümmungsradius des Bildes in tangentialer und sagittaler Richtung die Werte

$$\frac{1}{\varrho_t} = 2n(b)(2C + D), \quad \frac{1}{\varrho_s} = 2n(b)D. \tag{53}$$

Man bezeichnet daher auch $2C + D$ als *tangentiale*, D als *sagittale Bildwölbung*.

$$\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\varrho_t} - \frac{1}{\varrho_s}\right) = 2n(b)C \tag{54}$$

heißt *Astigmatismus*,

$$\frac{1}{\varrho} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\varrho_t} + \frac{1}{\varrho_s}\right) = 2n(b)(C + D) \tag{55}$$

wird schlechthin *Bildwölbung* genannt.

[1]) K. Schwarzschild, l. c. S. 13—15; M. Born, l. c. S. 93—96.

Der durch E bestimmte Bildfehler heißt *Verzeichnung*, und man unterscheidet, je nachdem ob E positiv oder negativ ist, zwischen *Tonnen- und Kissenverzeichnung*.

Unsere weitere Aufgabe besteht nun in der expliziten Berechnung der hier aufgezählten fünf Bildfehler B, C, D, E und F bei der optischen Abbildung durch Elektronenstrahlen. Auf den in E. O. II. erwähnten Fehler der *Bildzerdrehung* kommen wir später zu sprechen. Wir teilen die Achse zwischen den Punkten $z = a$ und $z = b$ in n gleiche Teile und bezeichnen den i-ten Teilpunkt mit ζ_i. In jedem dieser Teilpunkte betrachten wir die hindurchgehende Fläche gleichen Brechungsexponenten

$$m(r, z) = m(0, \zeta_i) \quad (i = 1, 2, \ldots, n). \tag{56}$$

Um kurz sprechen zu können, bezeichnen wir sie als i-te „Brechungsfläche". Der Strahlengang zwischen $z = a$ und $z = b$ ist dann durch die konsekutiven Brechungen an den n Brechungsflächen bestimmt, wenn wir schließlich n über alle Grenzen wachsen lassen. Wäre die i-te Brechungsfläche eine Kugel $z - \zeta_i = \varrho_i - \sqrt{\varrho_i^2 - r^2}$ mit dem Radius ϱ_i, so würde ihre Gleichung, nach Potenzen von r bis zu Gliedern vierter Ordnung entwickelt, lauten

$$z = \zeta_i + \frac{r^2}{2} \cdot \frac{1}{\varrho_i} + \frac{r^4}{4} \frac{1}{2\varrho_i^3} + \cdots \tag{57}$$

indem wir der Fläche eine beliebige, nicht sphärische Rotationsform zuschreiben, setzen wir bis auf Glieder vierter Ordnung genau

$$z = \zeta_i + \frac{r^2}{2} \cdot \frac{1}{\varrho_i} + \frac{r^4}{4} \frac{1}{2\varrho_i^3}(1 + b_i) + \cdots, \tag{58}$$

wobei man b_i als die „*Deformation*" der Fläche bezeichnet.

Da die i-te Brechungsfläche (56) auch um die Achse rotationssymmetrisch ist, wird sie gleichfalls eine Entwicklung (58) besitzen[1]). ϱ_i stellt dann den Radius ihrer Krümmungskugel im Punkte $r = 0$, $z = \zeta_i$ dar, und die Deformation b_i ist die Abweichung der Brechungsfläche von dieser Krümmungskugel in Gliedern vierter Ordnung in r. Um ϱ_i und b_i zu berechnen, brauchen wir nur (58) in (56) einzusetzen, und die so hervorgehende Identität in r viermal nach r zu differenzieren und in den erhaltenen Gleichungen r gleich Null zu setzen. Einfacher noch erhält man die gesuchten Größen, wenn wir (58) in Form einer MacLaurinschen Reihe

$$z = \zeta_i + \frac{r^2}{2} \frac{\mathrm{d}^2 z}{\mathrm{d}r^2}\bigg|_{r=0} + \frac{r^4}{4} \frac{\mathrm{d}^4 z}{\mathrm{d}r^4}\bigg|_{r=0} + \cdots \tag{59}$$

[1]) Dies gilt nicht für die Brechungsflächen des *rein* magnetischen Feldes, da diese an der Achse wegen (62) (n = const) den Krümmungsradius Null, also eine Spitze besitzen.

schreiben, indem wir die Gleichung der i-ten Brechungsfläche $z = z(r, \zeta_i)$ als Funktion von r und des Parameters ζ_i auffassen. Es gilt also

$$\frac{1}{\varrho_i} = \left.\frac{\mathrm{d}^3 z(\xi_i)}{\mathrm{d} r^3}\right|_{r=0}, \quad \frac{1}{2\varrho_i^3}(1+b) = \left.\frac{\mathrm{d}^4 z}{\mathrm{d} r^4}\right|_{r=0} \tag{60}$$

wobei die Gleichung $z = z(r, \zeta)$ durch (56) in impliziter Form gegeben ist. Durch sukzessive Differentiation von (56) erhält man so schließlich

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{\varrho} &= -\frac{\dfrac{\partial^2 m}{\partial r^2}}{\dfrac{\partial m}{\partial \zeta}} \qquad \text{(für } r = 0\text{)}, \\ \frac{b}{\varrho^3} &= -\frac{8}{\left(\dfrac{\partial m}{\partial \zeta}\right)^3}\left\{\frac{\partial^4 m}{\partial r^4}\left(\frac{\partial m}{\partial \zeta}\right)^2 - 6\,\frac{\partial^3 m}{\partial r^3 \partial \zeta}\,\frac{\partial^2 m}{\partial r^2}\,\frac{\partial m}{\partial \zeta}\right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{\partial^2 m}{\partial r^2}\right)^2\left(\frac{\partial^2 m}{\partial \zeta^2} - \frac{1}{8}\,\frac{\partial^2 m}{\partial r^2}\right)\right\} \qquad \text{(für } r = 0\text{)}, \end{aligned}\right\} \tag{61}$$

oder mit Rücksicht auf (1)

$$\frac{1}{\varrho} = -\frac{l}{n'}, \quad \frac{b}{\varrho^3} = W(\zeta) = \frac{8}{n'^3}\left\{o\,n'^2 + 6\,l\,l'\,n' - l^3\left(n'' - \frac{1}{8}\,l\right)\right\}. \tag{62}$$

Nehmen wir vorläufig an, es sei nur die i-te Brechungsfläche (58) vorhanden. Vor ihr sei der konstante Brechungsindex n_{i-1} und hinter ihr der Brechungsindex n_i. Man hat dann auf Grund der konjugierten Lage von Objekt- und Bildebene einerseits und Eintritts- und Austrittspupille andererseits nach bekannten Formeln der Gaußschen Dioptrik

$$\left.\begin{aligned} n_{i-1}\left(\frac{1}{s_i} + \frac{1}{\varrho_i}\right) &= n_i\left(\frac{1}{s_i'} + \frac{1}{\varrho_i}\right) = K_i; \\ n_{i-1}\left(\frac{1}{t_i} + \frac{1}{\varrho_i}\right) &= n_i\left(\frac{1}{t_i'} + \frac{1}{\varrho_i}\right) = L_i. \end{aligned}\right\} \tag{63}$$

Hierin bedeuten s_i und s_i' die Entfernungen von Objekt- und Bildebene vom Scheitel der i-ten Brechungsfläche. t_i und t_i' haben die analoge Bedeutung für Ein- und Austrittspupille. Sie ergeben sich durch Anwendung des Snelliusschen Brechungsgesetzes auf die Brechung an einer Kugelfläche. K_i und L_i stellen zwei bei der Brechung invariante Größen dar, die man als *Abbesche Invarianten* bezeichnet. Da das Bild an der $(i-1)$-ten Fläche Gegenstand für die Brechung an der i-ten Fläche ist, gilt

$$\Delta\xi = \xi_i - \xi_{i-1} = s_i - s_{i-1}' = t_i - t_{i-1}'. \tag{64}$$

Die Gleichungen (63) und (64) dienen dazu, den Gaußschen Strahlengang, der durch die Brechungen an den n konsekutiven Krümmungskugelflächen bestimmt ist, approximativ zu berechnen. Durch Grenzübergang zu unendlich vielen Brechungsflächen erhalten wir dann den tatsächlichen Strahlengang. Nach der gleichen Methode berechnen wir das Seidelsche Eikonal unseres elektromagnetischen Feldes. Wir bestimmen zuerst das Eikonal für eine einzelne Brechungsfläche. Nun wissen wir aus der allgemeinen Theorie, daß man das Seidelsche Eikonal eines zusammengesetzten Systems (bis auf Glieder 6. O.) bekommt, wenn man die Summe der Eikonale für die das System zusammensetzenden Einzelflächen bildet. Man erhält so schließlich für die in (49) auftretenden Konstanten die Werte[1])

$$\left.\begin{aligned}
B &= \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} h_i^4\left\{\frac{b_i}{\varrho_i^3}(n_i - n_{i-1}) + K_i^2\left(\frac{1}{n_{i-1}s_i} - \frac{1}{n_i s_i'}\right)\right\},\\
C &= \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} H_i^2 h_i^2\left\{\frac{b_i}{\varrho_i^3}(n_i - n_{i-1}) + L_i^2\left(\frac{1}{n_{i-1}s_i} - \frac{1}{n_i s_i'}\right)\right\},\\
D &= \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} H_i^2 h_i^2\left\{\frac{b_i}{\varrho_i^3}(n_i - n_{i-1}) + K_i L_i\left(\frac{1}{n_{i-1}s_i} - \frac{1}{n_i s_i'}\right)\right.\\
&\qquad\left. - K_i(K_i - L_i)\left(\frac{1}{n_{i-1}t_i} - \frac{1}{n_i t_i'}\right)\right\},\\
E &= \frac{1}{2}\sum_{i=n}^{n} H_i^3 h_i\left\{\frac{b_i}{\varrho_i^3}(n_i - n_{i-1}) + L_i^2\left(\frac{1}{n_{i-1}s_i} - \frac{1}{n_i s_i'}\right)\right.,\\
&\qquad\left. - L_i(K_i - L_i)\left(\frac{1}{n_{i-1}t_i} - \frac{1}{n_i t_i'}\right)\right\},\\
F &= \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} H_i h_i^3\left\{\frac{b_i}{\varrho_i^3}(n_i - n_{i-1}) + K_i L_i\left(\frac{1}{n_{i-1}s_i} - \frac{1}{n_i s_i'}\right)\right\}.
\end{aligned}\right\} \tag{65}$$

Hierin bedeuten K_i und L_i die in (63) definierten Abbeschen Invarianten, die zusammen mit (64) den Gaußschen Strahlengang bestimmen. ϱ_i ist der durch Formel (61) gegebene Krümmungsradius der i-ten Brechungsfläche und b_i die in (61) bzw. (62) bestimmte Deformation. Die Größen h_i und H_i sind aus

$$\left.\begin{aligned}
H_0 &= \frac{t_0}{n(a)}, \quad h_0 = \frac{s_0}{s_0 - t_0}, \quad \frac{H_{i+1}}{H_i} = \frac{t_{i+1}}{t_i'},\\
\frac{h_{i+1}}{h_i} &= \frac{s_{i+1}}{s_i}, \quad H_i h_i = \frac{s_i t_i}{n_{i-1}(s_i - t_i)}
\end{aligned}\right\} \tag{66}$$

zu berechnen.

[1]) K. Schwarzschild, l. c. S. 29ff.; M. Born, l. c. S. 101.

An den in (65) gegebenen „*Seidelschen Formeln*" für die Bildfehler dritter Ordnung eines zentrierten optischen Systems wollen wir nun den Grenzübergang $n \to \infty$ ausführen. Um die Differentialgleichung für die Gaußsche Abbildung herzuleiten, schreiben wir (63) in der Form

$$\frac{n_{i-1}}{s_i} - \frac{n_i}{s_i'} = \frac{n_i - n_{i-1}}{\varrho_i}; \tag{67}$$

wegen (64) erhalten wir hieraus

$$\frac{n_{i-1}}{s_{i-1}' + \Delta\zeta} - \frac{n_i}{s_i'} = \frac{n_i - n_{i-1}}{\varrho_i}$$

oder, wenn wir Glieder von höherer Ordnung in $\Delta\zeta$ durch $[\cdot]\Delta\zeta^2$ andeuten,

$$\frac{n_{i-1}}{s_{i-1}'} - \frac{n_i}{s_i'} - \frac{n_{i-1}}{s_{i-1}'^2}\Delta\zeta + [\cdot]\Delta\zeta^2 = \frac{n_i - n_{i-1}}{\varrho_i}.$$

Gehen wir hierin zur Grenze $n_{i-1} \to n_i$ über, so erhalten wir wegen (61)

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\zeta}\left(\frac{n}{s}\right) = -\frac{n}{s^2} + l(\zeta). \tag{10a}$$

eine Gleichung, die natürlich mit (10) übereinstimmen muß. Wegen (12) folgt hieraus

$$\frac{1}{s(\zeta)} = \frac{s_0 r_1'(\zeta) + r_2'(\zeta)}{s_0 r_1(\zeta) + r_2(\zeta)}. \tag{68}$$

Aus (63) ergibt sich für die beiden *Abbeschen Invarianten* $K(\zeta)$ und $L(\zeta)$

$$\left.\begin{aligned} K(\zeta) &= n\left[\frac{s_0 r_1' + r_2'}{s_0 r_1 + r_2} - \frac{l}{n'}\right], \\ L(\zeta) &= n\left[\frac{t_0 r_1' + r_2'}{t_0 r_1 + r_2} - \frac{l}{n'}\right]. \end{aligned}\right\} \tag{69}$$

Für die beiden Funktionen h_i und H_i erhält man auf Grund von (66) wegen (64)

$$\frac{H_i + \Delta H_i}{H_i} = \frac{t_i' + \Delta\zeta}{t_i'}, \quad \frac{h_i + \Delta h_i}{h_i} = \frac{s_i' + \Delta\zeta}{s_i'},$$

also

$$\frac{\mathrm{d}H}{H} = \frac{\mathrm{d}\zeta}{t}, \quad \frac{\mathrm{d}h}{h} = \frac{\mathrm{d}\zeta}{s}. \tag{70}$$

Setzt man für $1/t$ und $1/s$ nach (68) ein, so liefert die Integration von a bis b

$$H(\zeta) = \frac{1}{n(a)}(t_0 r_1 + r_2), \quad h(\zeta) = \frac{1}{s_0 - t_0}(s_0 r_1 + r_2). \tag{71}$$

Aus (68) folgt wegen (30) ($b \to \zeta$) und (69)

$$\frac{t-s}{st} = \frac{1}{s} - \frac{1}{t} = \frac{s_0 - t_0}{(s_0 r_1 + r_2)(t_0 r_1 + r_2)} (r_1 r_2' - r_1' r_2).$$

$$= \frac{1}{n(a)} (K - L), \quad (72)$$

also auf Grund von (71)

$$\frac{st}{n(t-s)} = Hh. \quad (73)$$

Gleichung (73) liefert in Verbindung mit (72) weiter die wichtige Beziehung

$$(K - L) Hh = 1. \quad (74)$$

Formel (73) kann man auch direkt aus (70) in Verbindung mit (10a) ableiten. Man erhält zunächst aus (70)

$$\left.\begin{aligned} H &= \frac{t_0}{n(a)} e^{a \int_a^\zeta \frac{d\zeta}{t}}, \quad h = \frac{s_0}{s_0 - t_0} e^{a \int_a^\zeta \frac{d\zeta}{s}}, \\ \text{also } Hh &= \frac{t_0 s_0}{n(a)(s_0 - t_0)} e^{a \int_a^\zeta \left(\frac{1}{t} + \frac{1}{s}\right) d\zeta} \end{aligned}\right\} \quad (75)$$

Aus den für s und t gültigen Differentialgleichungen

$$\frac{d}{d\zeta}\left(\frac{n}{s}\right) = -\frac{n}{s^2} + l, \quad \frac{d}{d\zeta}\left(\frac{n}{t}\right) = -\frac{n}{t^2} + l$$

folgt aber durch Subtraktion

$$-\frac{d}{d\zeta} \lg n \left(\frac{1}{s} - \frac{1}{t}\right) = \frac{1}{s} + \frac{1}{t},$$

was gerade mit (75) Gleichung (73) ergibt. Bleibt uns noch in (65) der Grenzwert von $\frac{1}{n_{i-1} s_i} - \frac{1}{n_i s_i'}$, den wir mit $S d\zeta$ bezeichnen wollen, zu bestimmen. Analog sei der Grenzwert von $\frac{1}{n_{i-1} t_i} - \frac{1}{n_i t_i'}$ mit $T d\zeta$ bezeichnet. Wegen (64) ergibt sich wieder

$$S \Delta\zeta = \frac{1}{n_{i-1}(s_{i-1}' + \Delta\zeta)} - \frac{1}{n_i s_i}$$

$$= \frac{1}{n_{i-1} s_{i-1}'} - \frac{1}{n_i s_i'} - \frac{1}{n_{i-1} s_{i-1}'^2} \Delta\zeta + [\cdot] \Delta^2\zeta,$$

also

$$S = -\frac{d}{d\zeta}\left(\frac{1}{ns}\right) - \frac{1}{ns^2} = \frac{1}{ns^2}\frac{ds}{d\zeta} + \frac{1}{n^2 s}\frac{dn}{d\zeta} - \frac{1}{ns^2}. \quad (76)$$

Nun folgt aber aus (10a)

$$\frac{1}{n s^2}\frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}\zeta} = \frac{1}{n^2 s}\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}\zeta} + \frac{1}{n s^2} - \frac{l}{n^2}. \tag{77}$$

Dies in (76) eingesetzt, ergibt schließlich mit Rücksicht auf (68)

$$S = \frac{1}{n^2}\left[\frac{2n'}{s} - l\right] = \frac{1}{n^2}\left[\frac{2n'(s_0 r_1' + r_2')}{s_0 r_1 + r_2} - l\right]; \tag{78}$$

analog erhält man

$$T = \frac{1}{n^2}\left[\frac{2n'}{t} - l\right] = \frac{1}{n^2}\left[\frac{2n'(t_0 r_1' + r_2')}{t_0 r_1 + r_2} - l\right]. \tag{79}$$

Mit $W(\zeta)$ aus (62) und den Funktionen (71), (69), (73), (78), (79) erhalten schließlich die Seidelschen Formeln (65) für den Fall eines axialsymmetrischen Feldes die Gestalt

$$\left.\begin{aligned}
B &= \tfrac{1}{2}\int_a^b h^4 [W n' + K^2 S]\,\mathrm{d}\zeta,\\
C &= \tfrac{1}{2}\int_a^b H^2 h^2 [W n' + L^2 S]\,\mathrm{d}\zeta,\\
D &= \tfrac{1}{2}\int_a^b H^2 h^2 [W n' + K L S - K(K-L) T]\,\mathrm{d}\zeta,\\
E &= \tfrac{1}{2}\int_a^b H^3 h [W n' + L^2 S - L(K-L) T]\,\mathrm{d}\zeta,\\
F &= \tfrac{1}{2}\int_a^b H h^3 [W n' + K L S]\,\mathrm{d}\zeta.
\end{aligned}\right\} \tag{80}$$

Wie ein Vergleich dieser Formeln mit den analogen (65) der geometrischen Optik zeigt, sind sie bedeutend einfacher als diese. Auch die in ihnen auftretenden Funktionen K, L, H, h, S, T sind mit einem Schlage bekannt, wenn nur der Gaußsche Strahlengang für zwei spezielle Strahlen $r_1(z)$ und $r_2(z)$ bekannt ist. Dies aber ist mit der Integration der Differentialgleichung (7) gleichbedeutend. In der Optik tritt an Stelle dessen das relativ kompliziertere algebraische Problem der sukzessiven Lösung der Gleichungen (63) mit Rücksicht auf (64), aus deren Lösungen dann alle n Funktionen K_i, L_i usw. sukzessive berechnet werden können. Leider gestattet uns der beschränkte hier zur Verfügung stehende Raum nicht, die Formeln (80) für solche spezielle Fälle in extenso durchzurechnen, wie sie vor allem den experimentierenden Physiker interessieren. Als

unmittelbare Anwendung der entwickelten Gleichungen leiten wir das Analogon zum *Petzvalschen Theorem* der geometrischen Optik her, das die Bildwölbung, d. h. den Krümmungsradius der Bildfläche, auf die der Gegenstand scharf abgebildet würde, als Funktion der Feldgrößen auszudrücken gestattet. Man findet zunächst durch Subtraktion aus (80)

$$C - D = \tfrac{1}{2} \int_b^a H^2 h^2 (L - K)(LS - KT)\, d\zeta.$$

Nun folgt aus (69) und (78)

$$S = \frac{n'}{n^2}\left[\frac{2K}{n} + \frac{l}{n'}\right] \quad \text{analog} \quad T = \frac{n'}{n^2}\left[\frac{2L}{n} + \frac{l}{n'}\right]; \tag{78a}$$

hieraus ergibt sich

$$LS - KT = \frac{l}{n^2}(L - K),$$

also

$$C - D = \frac{1}{2}\int_a^b [Hh(L-K)]^2 \frac{l}{n^2}\, \mathrm{d}\zeta,$$

und wegen (74) schließlich

$$C - D = \frac{1}{2}\int_a^b \frac{l}{n^2}\, \mathrm{d}\zeta. \tag{81}$$

Verschwindet der Astigmatismus $\varrho_t = \varrho_s = \varrho$, so ist wegen (55) ($C = 0$) die Bildwölbung, wenn man noch für l und n nach E. O. II (47) und (36), (37) einsetzt, gegeben durch

$$\frac{1}{\varrho} = -\frac{n(b)}{2}\int_a^b \frac{(V_0 + \eta c^2 - V)(V'' + \varrho_0) - \frac{1}{2}\mathfrak{H}_z^2}{[(V_0 - V)(V_0 + 2\eta c^2 - V)]^{3/2}}\, \mathrm{d}\zeta, \tag{82}$$

und als *Petzvalbedingung* erhält man

$$\int_a^b \frac{(V_0 + \eta c^2 - V)(V'' + \varrho_0) - \frac{1}{2}\mathfrak{H}_z^2}{[(V_0 - V)(V_0 + 2\eta c^2 - V)]^{3/2}}\, \mathrm{d}\zeta = 0. \tag{83}$$

Zu den eben behandelten Bildfehlern kommt noch als spezifische Erscheinung des elektromagnetischen Feldes der Abbildungsfehler der „Bildzerdrehung" hinzu. Wir wollen so wie im vorhergehenden den Strahl durch seine Seidelschen Koordinaten 0, $y_0 = \sqrt{R_0} = \alpha_0$ und ξ_1, η_1, $\alpha_1 = \sqrt{\zeta_1^2 + \eta_1^2}$ in Objekt- und Austrittspupillenebene festlegen. Um in expliziter Gestalt seine Abhängigkeit von diesen Koordinaten zum Ausdruck zu bringen, bedenken wir, daß sich der gesuchte Strahl in der Form

$$r = r(a) \cdot r_1 + r'(a)\, r_2 \tag{84}$$

schreiben lassen muß. Weiter haben wir die Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} r(a) - r'(a)\, s_0 &= r_0, \\ r(a) - r'(a)\, t_0 &= \sigma_0, \end{aligned}\right\} \tag{85}$$

in denen σ_0 und r_0 den Achsenabstand des Strahles in der Eintrittspupille und in der Objektebene bedeuten. Hieraus können wir $r(a)$ und $r'(a)$ berechnen. Schließlich gehen wir noch von σ_0 durch die Beziehung [vgl. (20)]

$$\sigma_1 = \frac{n(a)}{n(b)} \frac{\sigma_0}{r_1'(b)\, t_0 + r_2'(b)}$$

zu σ_1, dem Achsenabstand in der Austrittspupille über. Wir erhalten so für (84)

$$r = \frac{t_0 r_1 + r_2}{t_0 - s_0} r_0 - \frac{n(b)}{n(a)(t_0 - s_0)} (s_0 r_1 + r_2)\left(r_1'(b)\, t_0 + r_2'(b)\right)\sigma_1. \tag{86}$$

Führen wir hierin nach (43) und (44) [bzw. (20), wo für $y_1 \lambda_1$ und $\lambda_0 = y_0 = 1$ gesetzt ist] die Seidelschen Koordinaten

$$\alpha_0 = \frac{n(a)}{t_0 - s_0} r_0 \qquad \alpha_1 = \frac{\sigma_1}{\lambda_1} = \frac{n(b)}{n(a)} [r_1'(b)\, t_0 + r_2'(b)]\sigma_1$$

ein, und berücksichtigen Gleichung (71), so erhält die gesuchte Gleichung unseres Strahles die einfache Form

$$r = H(z)\,\alpha_0 - h(z)\,\alpha_1. \tag{87}$$

Hieraus ergibt sich für die beiden Funktionen $r = H(z)$ und $r = h(z)$ eine einfache Bedeutung: $r = H(z)$ ist der Strahl, der vom Objektpunkt $y_0 = 1$, $x_0 = 0$ ausgeht und das Zentrum der Austrittspupille durchsetzt. $r = -h(z)$ ist der Strahl vom Objektzentrum, der in der Achsenentfernung $\alpha_1 = 1$ die Austrittspupille durchsetzt. Nun folgt aus E. O. II, Gleichung (164) und (169) für die Strahlendrehung, wenn man bis zu Gliedern vierter Ordnung in $r(z)$ und $r'(z)$ entwickelt,

$$\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}z} = -(g_0 + \tfrac{1}{2} g_0 r'^2 - \tfrac{1}{2} g_2 r^2), \tag{88}$$

wobei g_0 und g_2 folgende Funktionen bedeuten:

$$\left.\begin{aligned} g_0 &= \frac{\mathfrak{H}_z}{2n}, \\ g_2 &= \frac{1}{8n^3}[2\mathfrak{H}_z(V_0 + \eta c^2 - V)(V'' + \varrho_0) \\ &\quad + \mathfrak{H}_z''(V_0 + 2\eta c^2 - V)(V_0 - V) - \mathfrak{H}_z'^2]. \end{aligned}\right\} \tag{89}$$

Bezeichnet man die von den „Strahlkoordinaten" α_0, α_1 unabhängige Drehung

$$\varphi_0 = -\frac{1}{2}\int_a^b \frac{\mathfrak{H}_z(z)\,\mathrm{d}z}{\sqrt{(V_0+\eta c^2-V)(V_0-V)}} \tag{90}$$

als „*Gaußsche Drehung*", so ergibt sich für den Unterschied $\Delta\varphi = \varphi - \varphi_0$ zwischen wirklicher Drehung und Gaußscher Drehung nach (88), wenn man für r und r' aus (87)[1]) einsetzt bis auf Glieder vierter Ordnung, in den Strahlkoordinaten der Ausdruck

$$\Delta\varphi = G_{00}\alpha_0^2 - 2G_{01}\alpha_0\alpha_1 + G_{11}\alpha_1^2. \tag{91}$$

Hierbei sind die Konstanten G_{00}, G_{01} und G_{11} durch

$$\left.\begin{aligned} G_{00} &= \tfrac{1}{4}\int_a^b (H^2 g_2 - H'^2 g_0)\,\mathrm{d}z, \\ G_{01} &= \tfrac{1}{4}\int_a^b (H h g_2 - H' h' g_0\,\mathrm{d}z, \\ G_{11} &= \tfrac{1}{4}\int_a^b (h^2 g_2 - h'^2 g_0)\,\mathrm{d}z \end{aligned}\right\} \tag{92}$$

gegeben. Ihre Beträge sind für die Größe des Bildfehlers der „Bildzerdrehung" maßgebend. Die tatsächliche durch die Strahlendrehung bedingte Bildverrückung ergibt sich zu $r\Delta\varphi$, ist also wegen (87) gleichfalls in den Seidelschen Koordinaten von dritter Ordnung. Im ganzen beträgt somit die Zahl der Bildfehler dritter Ordnung des axialsymmetrischen Feldes acht.

Prag, Institut für theoretische Physik der Deutschen Universität

[1]) Konsequenterweise hat man nämlich in unserer Näherung den achsennahen Strahlengang einzusetzen.

Zwei Integralgesetze des Hörens. Lautstärke und Hördauer eines Schallimpulses.

Von **Samuel Lifschitz** in Moskau.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 3. April 1933.)

Die Lautstärke des Klangimpulses wird durch das „Lautstärkeintegral" $\log \int_{t_1}^{t_2} I \, dt$ bestimmt. Die Hördauer eines bestimmten Klangimpulses wird durch das Hördauerintegral $\int_{t_1}^{t_2} \log I \, dt$ bestimmt. Die Abhängigkeit der optimalen musikalischen Nachhalldauer vom Hörraumvolumen kann mittels Angleichung des Hördauerintegrals an einen konstanten Wert $\int_{t_1}^{t_2} \log I \, dt = \text{Const}$ berechnet werden.

Im Jahre 1925 ist von uns zwecks Erläuterung der Abhängigkeit der optimalen musikalischen Nachhalldauer vom Raumvolumen die Hypothese aufgestellt worden, daß der von uns als „Energie der musikalischen Wahrnehmung" bezeichnete Wert — $\log I \cdot t$ — für sämtliche geschlossenen Hörräume gleich groß ist[1]). I bedeutet hier die Intensität des Klingens in Hörschwelleneinheiten ausgedrückt; $\log I$ entspricht der Lautstärke; t ist die Dauer des tatsächlichen Nachhalls im Hörraum.

Inwiefern es sich um den Nachhall, d. h. um einen kontinuierlichen Schallimpuls handelt, kann unser Postulat folgenderweise dargestellt werden:

$$\int_{t_1}^{t_2} \log I \, dt = \text{Const}.$$

Dies Integral bedeutet — wie Mac Nair[2]) seinerzeit erwähnt hat —, daß unser Ohr ein ballistisches Instrument sei, das die Lautstärke der Zeit nach integriert.

---

[1]) S. Lifschitz, Phys. Rev. **25**, 391, 1925; **27**, 618, 1926; Journ. Acoust. Soc. of Amer., Okt. 1932; Vorlesungen über Bauakustik, Stuttgart, Verlag Konrad Wittwer, 1930.

[2]) W. A. MacNair, Journ. Acoust. Soc. Amer., Jan. 1930.

Die der Veröffentlichung unserer Untersuchungen folgenden experimentellen Arbeiten und wissenschaftlichen Diskussionen erwiesen, daß das erwähnte, von einer Reihe Autoren [Waetzmann und Schuster[1]), Knudsen[2]) u. a.] bezweifelte Postulat durch die in den letzten acht Jahren gewonnenen experimentellen Tatsachen dermaßen bestätigt wurde, daß wir uns zu der Annahme gezwungen sahen, unserem Postulat liege eine bestimmte, realexistierende Gesetzmäßigkeit zugrunde.

Der Auffindung dieser Gesetzmäßigkeit ist die vorliegende Untersuchung gewidmet.

Die von uns benutzte Versuchsanordnung war die folgende (Fig. 1).

Ein aus einem Isoliermaterial angefertigter Zylinder rotiert mit einer konstanten, leicht regulierbaren Geschwindigkeit. An seiner Oberfläche befinden sich in gleichen Entfernungen voneinander leitende Kontaktreihen mit verschiedener Anzahl von Kontakten in je einer Reihe. Durch jede beliebige Kontaktgruppe kann eine leicht umstellbare Elektrode K gleiten, die den Stromkreis eines Telephons T_1 und einer elektrischen Batterie schließt. Ein anderes Telephon T_2 ist mit einem Audiometer verbunden, das je 2 Dezibel registriert[3]).

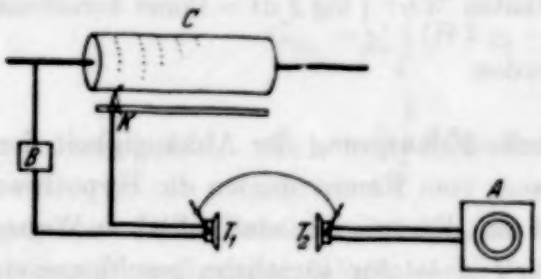


Fig. 1.

Ein jeder Kontakt gibt im Telephon T_1 zwei Klangimpulse (Stromschließung bzw. Öffnung). Durch Umstellung der Elektrode K kann im Telephon T_1 ein gesamter Impuls von zwei, drei und mehr Kontakten erhalten werden. Vermittelst des Telephons T_2 und des Audiometers kann jedesmal die Lautstärke des gesamten Impulses bestimmt werden. Die ersten Messungen haben schon erwiesen, daß der gesamte Impuls desto länger und desto lauter erscheint, je größer die Zahl der ins Spiel tretenden Kontakte ist.

---

[1]) E. Waetzmann u. K. Schuster, Ann. d. Phys. **1**, 671, 1929.
[2]) V. O. Knudsen, Journ. Acoust. Soc. Amer., April 1931.
[3]) Wie dies in Amerika und in der UdSSR. üblich ist: $\mathrm{db} = 10 \log_{10} I$.

Es seien die Resultate der Messungen angegeben:

Periode: 116 Kontakte/sec.

Die Lautstärke in Dezibel für verschiedene Anzahl von Kontakten:

Anzahl von Kontakten			Differenz in db		
1	4	8	1–4	4–8	1–8
70 db	76 db	78 db	6	2	8
66	71	74	5	3	8
48	55	58	7	3	10
46	52	58	6	6	12
36	42	46	6	4	10
30	35	36	5	1	6
		Mittel:	6	3	9

Das entspricht dem log des Verhältnisses der Kontaktzahlen

log 4 : log 2 : log 8.

Periode: 232 Kontakte/sec.

Anzahl von Kontakten			Differenz in db		
1	4	8	1–4	4–8	1–8
73 db	78 db	82 db	5	4	9
62	68	72	6	3	9
58	64	67	6	3	9
48	54	57	6	3	9
41	46	49	5	3	8
34	40	43	6	3	9
		Mittel:	5,7	3	9

Das entspricht log 4 : log 2 : log 8.

Periode: 463 Kontakte/sec.

Anzahl von Kontakten				Differenz in db				
1	4	8	16	1–4	4–8	8–16	4–16	1–16
66 db	72 db	76 db	76 db	6	4	0	4	10
66	70	74	76	4	4	2	6	10
60	66	68	72	6	2	4	6	12
52	58	62	66	6	4	4	8	14
46	52	56	58	6	4	2	6	12
34	42	44	48	8	2	4	6	14
			Mittel:	6	3,3	2,7	6	12

Das entspricht log 4 : log 2 : log 2 : log 4 : log 16.

Die obigen Messungen weisen also darauf hin, daß unser Ohr die einzelnen Impulse summiert und daß die gesamte Lautstärke (L) des Impulses durch die folgende Formel ausgedrückt werden kann:

$$L = \log (IN),$$

wo N die Zahl der einzelnen Impulse bedeutet. Ist I eine kontinuierliche Funktion, so ist

$$L = \log \int_{t_1}^{t_2} I \, \mathrm{d}\, t.$$

Unser Ohr funktioniert also tatsächlich als ballistisches Instrument, und zwar als physikalisches Instrument; denn es integriert nicht die Lautstärken, wie es Mac Nair vorausgesetzt, sondern die Intensitäten.

Das obige Gesetz kann aber nur in bestimmten Grenzen angewandt werden:

Einerseits hört das Ohr auf, die Impulse zu summieren, wenn die letzteren zu langsam aufeinander folgen und als unterschiedliche Impulse wahrgenommen werden.

Andererseits wird die Grenze erreicht, wenn ein und derselbe Impuls eine zu große Dauer erlangt und als kontinuierlicher Ton erscheint.

Der Festlegung dieser beiden Grenzwerte sind die nächstfolgenden Untersuchungen gewidmet.

Durch ganz elementare Berechnungen kann gezeigt werden, daß durch das oben erwähnte Lautstärkenintegral die optimale Nachhalldauer nicht genügend erklärt werden kann und daß hier infolgedessen eine andere Gesetzmäßigkeit obwaltet.

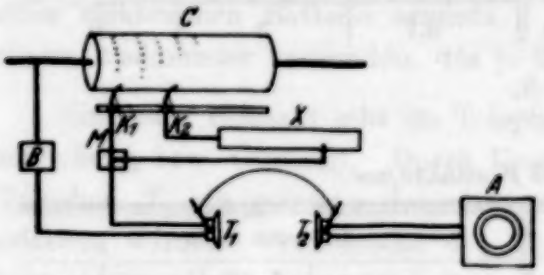


Fig. 2.

In den nächsten Versuchsreihen wurde dieselbe Apparatur verwendet, aber mit folgenden Änderungen (Fig. 2):

Statt einer wurden zwei Elektroden (K_1 und K_2) benutzt, deren jede über ihre eigene Kontaktgruppe gleitet. In den Stromkreis der Elektrode K_2 ist ein Rheostat für hohe Widerstände eingeschaltet.

Der Umschalter (M) ermöglicht, die von K_1 und K_2 kommenden Impulse abwechselnd in einem und demselben Telephon zu empfangen (T_1). Vermittelst des Audiometers A kann wiederum die Lautstärke der von K_1 und K_2 ausgehenden Impulse gemessen werden.

Die Versuche mit der modifizierten Anordnung führten uns zu folgendem Befunde: die subjektive Hördauer des Impulses erleidet eine Änderung mit der Lautstärke, fällt aber nicht immer mit der objektiven Schalldauer zusammen.

Ist die Anzahl der Kontakte bei K_1 und K_2 verschieden, z. B. 3 und 8, so hat natürlich der zweite Impuls bei einer und derselben Lautstärke eine größere Hördauer als der erste. Vermindert man aber durch Vergrößerung des Widerstandes die Lautstärke von K_2, so nimmt die Hördauer von K_2 immer mehr ab, bis zum Gleichheitspunkte. Bei noch weiterer Verminderung der Lautstärke erscheint der Impuls von K_2 kürzer als der von K_1.

Durch eine Reihe von Messungen wurde festgestellt, bei welcher Lautstärke die Klangimpulse verschiedener Dauer die gleiche Hördauer erreichen.

Die Ergebnisse waren die folgenden:

Periode: 80 Kontakte/sec.

Anzahl der Kontakte	Dauer des Impulses in sec	Lautstärke in db					Mittel	Verhältnis
3	0,0375	68	84	78	78	78	78	3
8	0,1000	27	30	27	30	30	29	8
3	0,0375	78	78	78	75	78	77	3
6	0,0750	42	42	36	39	42	40	5,8
3	0,0375	78	78	78	78	78	78	3
5	0,0625	54	42	42	48	48	47	5
3	0,0375	78	78	78	78	78	78	3
4	0,0500	66	60	60	63	63	63	3,7

Das Verhältnis der Lautstärken ist also dem der Anzahl von Kontakten gleich:

Verhältnis der Lautstärken: 3 : 3,7 : 5 : 5,8 : 8.
Verhältnis der Kontaktzahl: 3 : 4 : 5 : 6 : 8.

Die Hördauer (D) des Impulses kann also durch die folgende Formel ausgedrückt werden:

$$D = \log I N.$$

Bei kontinuierlicher Funktion ist

$$D = \int_{t_1}^{t_2} \log I \, \mathrm{d}t.$$

Dies Integral erklärt in vollem Maße die Abhängigkeit der optimalen Nachhalldauer vom Raumvolumen und entspricht dem, was wir seinerzeit als „Energie der musikalischen Wahrnehmung" bezeichnet hatten. Das bedeutet aber nicht Energie, sondern Hördauer.

Auf Grund dieses Hördauerintegrals erhält der Begriff der optimalen Nachhalldauer folgenden Sinn:

Soll eine musikalische Darbietung künstlerischen Wert haben, so muß die durch den Nachhall bedingte Hördauer eines Klanges unter allen Umständen eine bestimmte konstante Größe sein.

In der vorliegenden Untersuchung sind die gleichen Impulse ihrer Lautstärke und Hördauer nach benutzt worden, wie sie bei der optimalen Nachhalldauer vorkommen.

In späteren Versuchen beabsichtigen wir diese Grenzen zu erweitern.

Zusammenfassung.

1. Unser Ohr ist ein ballistisches Instrument und integriert die Schallintensität nach dem bestimmten Zeitintervall, von t_1 bis t_2.

Die Lautstärke des Klangimpulses wird durch das „Lautstärkeintegral $\log \int_{t_1}^{t_2} I \, dt$ bestimmt.

2. Die Hördauer eines bestimmten Klangimpulses hängt von seiner Lautstärke ab und wird durch das Hördauerintegral $\int_{t_1}^{t_2} \log I \, dt$ bestimmt.

3. Die Abhängigkeit der optimalen musikalischen Nachhalldauer vom Hörraumvolumen kann mittels Angleichung des Hördauerintegrals an einen konstanten Wert $\int_{t_1}^{t_2} \log I \, dt = \text{const}$ berechnet werden.

Der Sinn dieser Gleichung ist: Damit eine musikalische Darbietung künstlerischen Wert gewinne, ist es unumgänglich nötig, daß die durch den Nachhall bedingte Hördauer des Klanges unter allen Umständen konstant sei.

Moskau, März 1933.

Über die dielektrische Polarisation des flüssigen Phosphors [1]).

Von **Stanislaus Dobiński** in Krakau.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 27. März 1933.)

Der Verfasser bestimmte die Dielektrizitätskonstante und die Dichte des flüssigen Phosphors in dem Temperaturbereich von etwa 40 bis 80°. In dem Verlauf der Dielektrizitätskonstante tritt in der Nähe der Temperatur 48,6° ein kleiner Sprung hervor. Wenn er reell ist, so könnten wir daraus schließen, daß der flüssige Phosphor verschiedene Phasen mit einer Umwandlungstemperatur in der Nähe von 48,6° darstellt. Aus den Messungen geht hervor, daß der Phosphor ein dipolloser Körper ist.

Die dielektrischen Eigenschaften des flüssigen Phosphors sind bis jetzt nur wenig untersucht worden. Die Dielektrizitätskonstante dieses Körpers wurde nur einmal durch Schlundt [2]) gemessen mit dem Befund, daß bei der Temperatur 45° ihr Wert 3,85 beträgt; er änderte sich nicht, wenn der Phosphor bis 20° unterkühlt wurde. Die Genauigkeit dieser Bestimmung kann auf etwa 5% geschätzt werden.

In der folgenden Notiz möchte ich über Messungen berichten, welche ich ausgeführt habe, um den Wert der Dielektrizitätskonstante des flüssigen Phosphors und seine Abhängigkeit von der Temperatur genauer zu bestimmen.

Der Apparat, dessen ich mich bediente, ist in der Fig. 1 abgebildet.

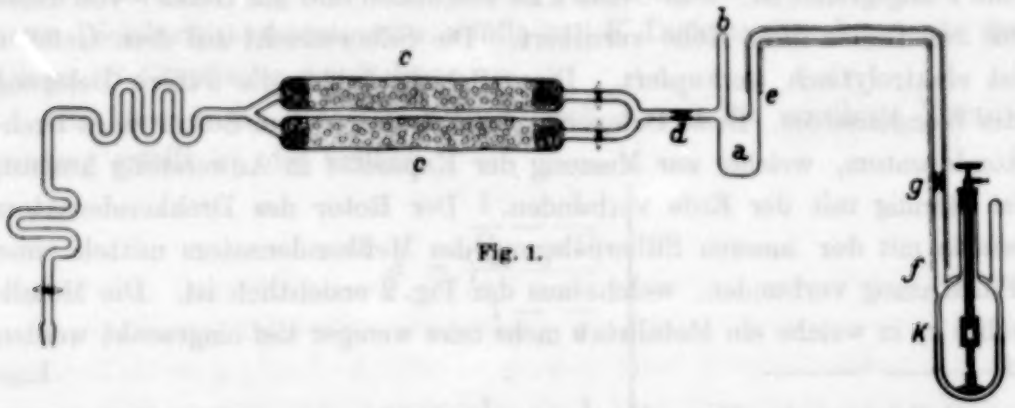


Fig. 1.

[1]) Die Abhandlung ist am 7. November 1932 der Polnischen Akademie der Wissenschaften in Krakau vorgelegt worden.

[2]) H. Schlundt, Journ. phys. chem. **8**, 122, 1904.

Der Phosphor in Stäbchen[1]) wurde in das Gefäß *a* unter Wasser durch das Röhrchen *b* eingeführt; er wurde dann geschmolzen. Die zurückbleibende Wasserschicht wurde mit einer Pipette entfernt. Man schmolz dann das Röhrchen *b* zu und evakuierte den Apparat mittels der Kapselpumpe. Der Wasserdampf, welcher das Gefäß füllt, wurde schnell durch das Phosphorpentoxyd, welches sich in den Röhrchen *c* befand, absorbiert. Um die Reste des Dampfes zu entfernen, erwärmte man das Gefäß *a* bis 100°. Nach Ablauf einer Woche wurde der Teil des Apparates, welcher sich links von *d* befindet, abgeschmolzen, und das Gefäß *a* wurde in ein schweres Öl eingeführt, welches man bis 200° erwärmte. Auf diese Weise wurde der Phosphor in den Meßkondensator *K* überdestilliert. Nach Beendigung der Destillation wurde der Kondensator abgeschmolzen.

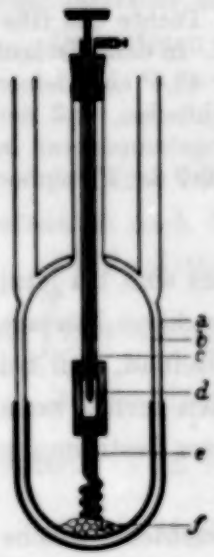


Fig. 2.

Um etwaige Einwirkungen des Phosphors auf die metallischen Belegungen des Kondensators zu vermeiden, habe ich einen Kondensator verwendet, in welchem die untersuchte Substanz durch zwei Glasschichten von den Belegungen abgegrenzt ist. Diese Art des Kondensators wurde schon mehrfach angewandt. Der Kondensator, den ich benutzt habe, unterscheidet sich wenig von denjenigen, die von Rosental[2]) und von Doborzyński[3]) beschrieben worden sind. Die Konstruktion des Kondensators ist aus der Fig. 2 ersichtlich. Die untersuchte Substanz ist in den Raum eingeführt, der durch zwei zusammengeschmolzene Glasgefäße *a* und *b* abgegrenzt ist. Das Gefäß *a* ist von außen und das Gefäß *b* von innen bis zur Hälfte ihrer Höhe versilbert. Die Silberschicht auf dem Gefäß *a* ist elektrolytisch verkupfert. Diese Schicht bildet die äußere Belegung des Kondensators. Diese Belegung, zusammen mit dem Stator eines Drehkondensators, welcher zur Messung der Kapazität in Anwendung kommt, ist ständig mit der Erde verbunden. Der Rotor des Drehkondensators wurde mit der inneren Silberbelegung des Meßkondensators mittels einer Einrichtung verbunden, welche aus der Fig. 2 ersichtlich ist. Die Metallröhre *c*, in welche ein Metallstab mehr oder weniger tief eingesenkt werden

---

[1]) Präparat der Firma Merck „pro analysi".

[2]) S. Rosental, Bull. Acad. pol. (A) 1928, S. 378; ZS. f. Phys. **66**, 652, 1930.

[3]) D. Doborzyński, Bull. Acad. pol. (A) 1930, S. 97; ZS. f. Phys. **66**, 656, 1930.

kann, ist mittels der Ebonitröhre d mit dem Metallkontakt e verbunden. Der Metallkontakt endet in einer Feder, welche eine Schicht von Zinnfolie an die innere Belegung des Kondensators andrückt. Das Einbringen des Kontaktes in das Innere des Kondensators vermindert außerordentlich den Einfluß äußerer Leiter.

Zwischen den Belegungen des Kondensators befinden sich drei dielektrische Schichten: eine Schicht wird von der untersuchten Flüssigkeit und zwei andere werden vom Glas gebildet. Die Kapazität eines Kondensators dieser Art ist eine ziemlich verwickelte Funktion der Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit. Diese Funktion wird mittels Kalibrierens ermittelt. Der Prozeß des Kalibrierens, wie auch das Auffinden der Genauigkeitsbedingungen gestalten sich hier etwas anders als in dem Falle derjenigen Kondensatoren, die gewöhnlich in Anwendung kommen. Deshalb sollen sie genauer besprochen werden.

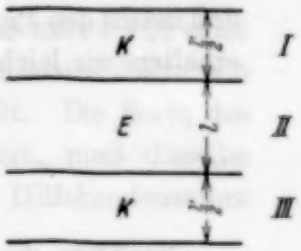


Fig. 3.

Wir nehmen an, daß der Kondensator in Annäherung durch drei serienartig geschaltete Kondensatoren C_{I}, C_{II}, C_{III} ersetzt werden kann. Ein jeder von diesen Kondensatoren ist einzeln von drei Schichten, I, II, III gebildet (vgl. die Fig. 3). Diese Voraussetzung wäre streng erfüllt, wenn die Belegungen des Kondensators so groß wären, daß man den Einfluß der Ränder vernachlässigen könnte. Außerdem müßten die Grenzen der drei Schichten parallel verlaufen, und die Kapazität, welche zwischen den Belegungen lokalisiert ist, müßte gesondert ermittelt werden.

Führen wir folgende Bezeichnungen ein: C_1 Kapazität des leeren Meßkondensators, C_2 dessen Kapazität, wenn er mit der Flüssigkeit von einer Dielektrizitätskonstante ε gefüllt ist, K Dielektrizitätskonstante des Glases, S Oberfläche der Belegungen.

Es kann leicht bewiesen werden, daß, soweit die erwähnte Voraussetzung erfüllt ist, die Größen

$$\left.\begin{aligned} A &= \frac{\dfrac{1}{C_2} - \dfrac{1}{\varepsilon C_1}}{1 - \dfrac{1}{\varepsilon}} \\ \text{und} \\ B &= \frac{\dfrac{1}{C_1} - \dfrac{1}{C_2}}{1 - \dfrac{1}{\varepsilon}} \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

von ε unabhängig sind, da man aus den Gleichungen

$$\left.\begin{aligned}\frac{1}{C_2} &= \frac{4\pi}{S}\left\{\frac{l'}{2K}+\frac{l}{2}+\frac{l'}{2K}\right\},\\ \frac{1}{C_1} &= \frac{4\pi}{S}\left\{\frac{l'}{2K}+l+\frac{l'}{2K}\right\},\end{aligned}\right\} \tag{2}$$

die jene Annahme ausdrücken, unmittelbar A und B als Funktionen der von ε unabhängigen Größen findet:

$$A = \frac{4\pi l'}{KS}, \quad B = \frac{4\pi l}{S}. \tag{3}$$

Dies Resultat wird durch die Erfahrung völlig bestätigt[1]); das spricht dafür, daß die angenommene Voraussetzung genügend streng erfüllt ist, und macht den Prozeß des Kalibrierens sehr einfach. Aus den Beziehungen (1) erhalten wir leicht:

$$\varepsilon = \frac{B}{\frac{1}{C_2} - A}. \tag{4}$$

Nachdem die Größen A und B mittels einer Flüssigkeit von bekannter Dielektrizitätskonstante ermittelt sind, kann die Gleichung (4) benutzt werden, um den entsprechenden Wert ε für jedes gemessene C_2 zu finden.

Es bleibt nun zu untersuchen, inwieweit die Größen A und B von der Temperatur abhängen. Zu diesem Zweck bedienen wir uns der Formel (3). Wir haben

$$\frac{1}{A}\frac{\partial A}{\partial t} = \frac{1}{l'}\frac{\partial l'}{\partial t} - \frac{1}{S}\frac{\partial S}{\partial t} - \frac{1}{K}\frac{\partial K}{\partial t} = -\alpha - \frac{1}{K}\frac{\partial K}{\partial t},$$

wo α den linearen Ausdehnungskoeffizienten des Glases bedeutet.

Es ist weiter:

$$\frac{1}{B}\frac{\partial B}{\partial t} = -\alpha.$$

Da der Koeffizient α etwa $7 \cdot 10^{-6}$ beträgt, ist die Größe B nahezu von der Temperatur unabhängig. Die Messungen, welche mit dem Meßkondensator ausgeführt wurden, bestätigen diesen Befund. Dagegen ist die Größe A von der Temperatur abhängig. Die Art dieser Abhängigkeit ist für jede

[1]) S. Rosental l. c., D. Doborzynski l. c. und besonders A. Jagielski, Bull. Acad. pol. April 1932.

Glassorte eine andere und muß in jedem Falle besonders untersucht werden. Um diese Abhängigkeit zu finden, können wir uns der Formel bedienen:

$$A = \frac{1}{C_1} - B.$$

Also haben wir:

$$\left|\frac{\partial A}{\partial t}\right| = \frac{1}{C_1^2}\frac{\partial C_1}{\partial t}.$$

Um den Wert von $\partial A/\partial t$ zu bestimmen, genügt es, die Kapazität C_1 des leeren Meßkondensators in verschiedenen Temperaturen zu ermitteln. Dieser Weg kann jedoch nicht zu genauen Resultaten führen, denn die Kapazität C_1 kann nicht groß genug sein, besonders, wenn die zu messende Dielektrizitätskonstante einen höheren Betrag hat. Genauere Resultate kann man in der Weise erhalten, daß man einen Hilfskondensator von einer großen Kapazität konstruiert; dieser Kondensator hat dieselbe Form wie der Meßkondensator und ist vollständig von Glas erfüllt. Die Sorte des Glases, aus welchem der Hilfskondensator verfertigt ist, muß dieselbe sein wie im Meßkondensator. Für die Kapazität des Hilfskondensators haben wir

$$C = \frac{KS}{4\pi d}$$

$$\frac{1}{C}\frac{\partial C}{\partial t} = \alpha + \frac{1}{K}\frac{\partial K}{\partial t} = -\frac{1}{A}\frac{\partial A}{\partial t}. \tag{5}$$

Wenn die Kapazität C des Hilfskondensators groß genug ist, kann man den Wert von $\partial A/\partial t$ sehr genau bestimmen.

Für die Charakteristik der Glassorte, welche für die Konstruktion des Meßkondensators angewandt wurde, gebe ich folgende Tabelle an:

Tabelle 1.

Jenaer Geräteglas $\alpha \sim 7 \cdot 10^{-6}$.

C in mm der Skale.

t	C	$\frac{1}{C}\frac{\partial C}{\partial t} \times 10^4$	$\frac{1}{K}\frac{\partial K}{\partial t} \times 10^4$
23,7°	878,2	—	—
40,2	884,9	4,62	4,55
61,3	894,7	5,23	5,16
80,0	904,4	5,79	5,72

Mittels der Zahlen dieser Tabelle habe ich die Werte von A in verschiedenen Temperaturen berechnet.

Auf die Genauigkeit der Messungen haben auch die Größen S, K, l und l' einen Einfluß. Um zu entscheiden, welche Auswahl dieser Größen die vorteilhafteste ist, bedienen wir uns der Formeln (1), (2).

Wir finden

$$\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial C_2}{\partial \varepsilon}\right) > 0,$$

$$\frac{\partial}{\partial K}\left(\frac{\partial C_2}{\partial \varepsilon}\right) > 0,$$

$$\frac{\partial}{\partial l'}\left(\frac{\partial C_2}{\partial \varepsilon}\right) < 0.$$

Die Genauigkeit wird desto größer, je größer S und K und je kleiner l' gewählt werden. Dagegen wird

$$\frac{\partial}{\partial l}\left(\frac{\partial C_2}{\partial \varepsilon}\right)$$

gleich Null nur in dem Falle, wenn

$$l = \frac{\varepsilon}{K} l'.$$

Dann ist $\sigma C_2/\partial \varepsilon$ ein Minimum und die Genauigkeit am größten.

Die Dielektrizitätskonstante von Glas ist etwa 6. Die Dicke der Glaswände kann nicht 1 mm unterschreiten; es ist also $l' = 2$ mm. Für $\varepsilon = 4$ finden wir, daß die vorteilhafteste Dicke l der untersuchten Substanz 1,3 mm beträgt. Für Wasser z. B. wäre sie 27 mm.

Die Messungen der Kapazität habe ich mittels der Resonanzmethode ausgeführt. Da sie ausführlich in den Arbeiten von M. Jeżewski und D. Doborzyński[1]) beschrieben ist, kann ich mir die Angabe von Einzelheiten ersparen. Die Höhe des Meßkondensators (von unten bis etwa an das Niveau a, Fig. 2) betrug 16 cm, der äußere Durchmesser ungefähr 7 cm. Bei den Messungen wurde der größte Nachdruck auf die Konstanz der Temperatur gelegt; man begann die Beobachtung erst, nachdem die Temperatur in dem Thermostaten sich während einer Stunde nicht mehr änderte. Für jede Temperatur wurden zehn Messungen ausgeführt. Der wahrscheinliche relative Fehler, welcher sich auf die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante des flüssigen Phosphors von der Temperatur bezieht, beträgt 0,0012 oder 0,3‰. Den absoluten Fehler, der mit dem

[1]) M. Jeżewski, Bull. Acad. pol. (A) 1920, S. 88; Journ. de phys. et le Radium (6) **3**. 293. 1922; D. Doborzyński, l. c.

Fehler in der Bestimmung der Dielektrizitätskonstante der Eichflüssigkeit nach der absoluten Methode zusammenhängt, kann man auf etwa 1% schätzen. Als Eichflüssigkeit war Benzol gewählt worden.

Außer der Dielektrizitätskonstante habe ich noch die Dichte des flüssigen Phosphors in dem Intervall von 45,5° bis 80,6° bestimmt. Die Messungen der Dichte wurden mittels einer großen analytischen Waage ausgeführt. An einer Schale dieser Waage hing ein Schwimmer, dessen Volumen ungefähr 40 cm³ betrug. Bei diesen Messungen war der Phosphor mit einer Wasserschicht bedeckt. Die Resultate der Messungen sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

t	$d_{beob.}$	$d_{ber.}$	$\Delta \times 10^{-4}$
45,5°	$1{,}7434_4$	$1{,}7435_3$	+ 0,9
45,6	$1{,}7433_8$	$1{,}7434_4$	+ 0,6
47,0	$1{,}7421_2$	$1{,}7421_5$	+ 0,3
49,0	$1{,}7404_2$	$1{,}7403_1$	— 1,1
50,5	$1{,}7389_8$	$1{,}7389_2$	— 0,6
51,05	$1{,}7385_6$	$1{,}7384_2$	— 1,4
56,1	$1{,}7337_8$	$1{,}7337_6$	— 0,2
59,1	$1{,}7309_7$	$1{,}7309_9$	+ 0,2
64,9	$1{,}7257_6$	$1{,}7256_4$	— 1,2
69,4	$1{,}7215_1$	$1{,}7214_9$	— 0,2
74,4	$1{,}7169_1$	$1{,}7168_8$	— 0,3
80,6	$1{,}7110_7$	$1{,}7111_6$	+ 0,9

Die gemessenen Werte sind mit $d_{beob.}$ bezeichnet; $d_{ber.}$ sind die Werte, welche nach der Formel

$$d_{ber.} = 1{,}76705 - 0{,}0009222\ (t^0 - 20)$$

berechnet wurden.

Die Abweichungen der beobachteten von den berechneten Werten sind kleiner als die Fehler der Messungen.

Obwohl die Genauigkeit der von mir ausgeführten Messungen der Dichte ziemlich hoch ist (der wahrscheinliche Fehler der einzelnen Messungen beträgt $\pm$ 0,00005 oder 0,03‰), können doch die Resultate vielleicht mit einem unbekannten Fehler behaftet sein, dessen Quelle in der Löslichkeit des Wassers in dem Phosphor liegen könnte[1]).

[1]) Zum Vergleich gebe ich die folgenden Werte aus den Landolt-Börnsteinschen Tabellen, denen die mittels der Formel berechneten Werte in Klammern gegenübergestellt sind:

$d_{48,5}$ $\left\{\begin{matrix}1{,}745\\1{,}755\end{matrix}\right\}$ (1,744),

d_{100} 1,69 (1,693).

In der Tabelle 3 sind die Werte der Dielektrizitätskonstante, der Dichte und der Funktion $P = \frac{1}{d}\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$ zusammengestellt.

Tabelle 3.

t	ε		d		P
34,0°	4,096	unterkühlt	1,7541	extrapoliert	0,2895
34,5	4,095		1,7537		0,2895
38,1	4,082		1,7504		0,2895
41,1	4,073		1,7476		0,2896
42,2	4,069		1,7466		0,2895
43,7	4,065		1,7452		0,2895
44,0	4,064		1,7449		0,2896
46,1	4,057		1,7430		0,2896
47,0	4,055		1,7422		0,2896
47,3	4,053		1,7419		0,2896
47,4	4,054		1,7418		0,2896
47,7	4,052		1,7415		0,2896
48,0	4,052		1,7412		0,2896
48,2	4,053		1,7410		0,2897
48,6	4,052		1,7407		0,2897
		Unstetigkeit			
49,0°	4,047		1,7403		0,2895
49,1	4,046		1,7402		0,2895
51,3	4,039		1,7382		0,2895
51,4	4,040		1,7381		0,2896
55,0	4,027		1,7348		0,2895
59,4	4,008		1,7307		0,2893
70,4	3,961		1,7206		0,2887
76,2	3,929		1,7152		0,2880
85,0	3,860		1,7071		0,2858
			extrapoliert		

Die Änderung der Dielektrizitätskonstante mit der Temperatur veranschaulicht die Fig. 4.

Man sieht aus der Figur, daß in dem Verlauf der Kurve ein kleiner Sprung zwischen 48,6 und 49° hervortritt. Er scheint nicht durch Beobachtungsfehler verursacht zu sein; seine Größe beträgt ungefähr $1{,}2\,^0/_{00}$, d. h. viermal so viel wie der wahrscheinliche Fehler der Beobachtung. Ich habe jenen Sprung in drei unabhängigen Messungsreihen gefunden. Auch die schwache Änderung der Krümmung der Kurve in der Nähe von 49° deutet auf den Sprung in der Nähe dieser Temperatur hin. Die Funktion P, welche mit der dielektrischen Polarisation nahe verwandt ist und auch schlechthin Polarisation genannt wird, zeigt ebenfalls, dicht vor der Temperatur 49°, einen langsamen, aber deutlichen Zuwachs, welcher nach Erreichen eines Maximums in einen Abfall übergeht.

Ich habe mich überzeugt, daß ältere Messungen des Brechungsexponenten des flüssigen Phosphors, welche Damien ausgeführt hat, auf eine ähnliche Eigentümlichkeit in der Nähe von 49° hindeuten[1]). Mittels der Werte der Brechungsexponenten von Damien und mittels der Werte der Dichte, welche ich gefunden habe, habe ich die Funktion

$$R = \frac{1}{d}\,\frac{n^2-1}{n^2+2}$$

(Refraktion) berechnet. Die Werte dieser Funktion sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

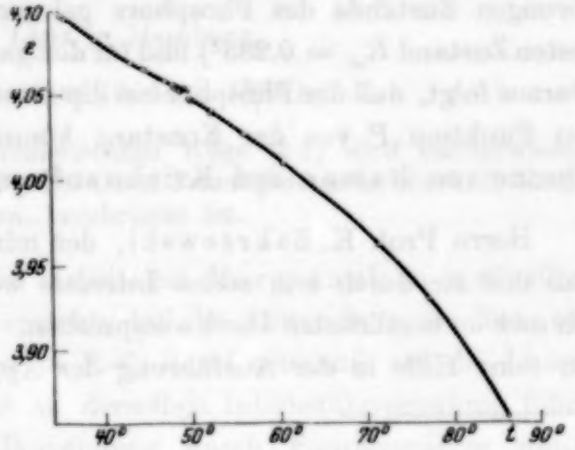


Fig. 4

Tabelle 4.

t	$R = \frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{1}{d}$			
	H_α	H_β	H_γ	
29,2°	0,2954	0,3065	0,3131	
37,5	0,2955	0,3067	0,3134	
44,0	0,2959	0,3072	0,3139	
49,2	0,2960	0,3073	0,3142	Maximum
52,9	0,2958	0,3070	0,3141	
55,3	0,2953	0,3066	0,3137	

Man sieht, daß die Funktion R noch deutlicher als die Funktion P ein Maximum aufzuweisen scheint. Wenn die Sprünge oder Wendepunkte, von welchen hier die Rede ist, als reell und nicht durch irgendwelche Fehler oder Verunreinigungen hervorgerufen sich erweisen würden, so könnten wir daraus schließen, daß der flüssige Phosphor (ähnlich wie Helium und Schwefel) verschiedene Phasen mit einer Umwandlungstemperatur in der Nähe von 48,6° haben kann. Daß der Umwandlungspunkt nicht in den Messungen der Dichte auftritt, könnte wahrscheinlich darin seinen Grund haben, daß der Phosphor hierbei durch Wasser verunreinigt wurde[2]).

[1]) R. Abegg, Handb. d. anorg. Chem. III. 3. Abteilung, S. 373. 1907. (Die Originalarbeit ist mir unzugänglich.)

[2]) Vgl. S. Dobiński, Nature **130**. 662. 1932.

Der von mir gefundene Wert der Funktion $P = \frac{1}{d}\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\lambda$ ist sehr nahe dem Werte der optischen Refraktion R für $\lambda = \infty$ im festen und im gasförmigen Zustande des Phosphors gelegen. Wir haben nämlich für den festen Zustand $R_\infty = 0{,}285$[1]) und für den gasförmigen Zustand $R_\infty = 0{,}281$[2]). Daraus folgt, daß der Phosphor ein dipolloser Körper ist. Die Abweichungen der Funktion P von der Konstanz können wahrscheinlich im Sinne der Theorie von Raman und Krishnan[3]) erklärt werden.

Herrn Prof. K. Zakrzewski, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und sie durch sein stetes Interesse wesentlich gefördert hat, möchte ich meinen herzlichsten Dank aussprechen. Ich bin auch Herrn Dr. Nayder für seine Hilfe in der Ausführung der Apparate sehr verpflichtet.

---

[1]) Aus den Werten von Gladstone und Dale berechnet und den Tabellen von Landolt-Börnstein (II. Band, S. 925) entnommen.

[2]) Aus den Werten von C. Cuthbertson (Phil. Mag. **25**, 594, 1913) berechnet.

[3]) C. V. Raman u. K. S. Krishnan, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 589, 1928.

Über die Anwendbarkeit der Franck-Condonschen Regel auf die Linienverbreiterung.

Von **W. Lenz** in Hamburg.

(Eingegangen am 18. April 1933.)

Auf anschaulichem (§ 1) und rechnerischem Wege (§ 2) wird nachgewiesen, daß die Anwendbarkeit, selbst im groben, auf Fremdgasdrucke oberhalb einiger 10^2 Atm. beschränkt ist.

In einer jüngst erschienenen Arbeit hat Margenau[1]) in methodisch interessanter Weise zu zeigen versucht, daß die Anwendung der Franck-Condonschen Regel (im folgenden F.-C.-Regel genannt) auf die Linienverbreiterung durch Fremdgase zu derselben Intensitätsverteilung führt wie sie die ordnungsmäßige Berechnung durch Fourieranalyse ergibt. Der Nachweis eines solchen Sachverhalts würde die kürzlich an den bisherigen Theorien der Linienverbreiterung geübte Kritik[2]) völlig außer Kraft setzen. Deshalb soll hier durch genauere Diskussion der Betrachtungen Margenaus gezeigt werden, daß bei der Druckverbreiterung der Spektrallinien die genannten beiden Verfahrensweisen im Bereich der bisher experimentell angewandten Fremdgasdrucke zu ganz verschiedenen Ergebnissen führen und die geübte Kritik nicht nur aufrechterhalten werden muß, sondern noch eine verschärfende Präzisierung erfährt.

1. Schon ohne nähere Durchrechnung kann dies eingesehen werden. Sei ω die gestörte Kreisfrequenz, die emittiert würde, wenn alle störenden Teilchen ruhten, so besagt die F.-C.-Regel, daß im Falle zeitlich veränderlicher Störung die Intensität an der Stelle ω_1, $\mathrm{d}\omega_1$ proportional ist der Zeit $\mathrm{d}t$, während der die soeben definierte, jetzt aber zeitabhängige Frequenz $\omega = \omega(t)$ im Intervall ω_1, $\mathrm{d}\omega_1$ liegt. Quantentheoretisch oder korrespondenzmäßig, was hier das gleiche bedeutet, ist dagegen die Intensität durch das Quadrat des betreffenden Koeffizienten der Fourieranalyse von $\exp. i\int^t \omega(t)\,\mathrm{d}t$ bestimmt.

Es sei nun die Frequenz $\omega(t)$ zunächst so beschaffen, daß $\omega(t) = \omega_0$ = const während der Zeiten $T_1, T_2, \ldots$, und $\omega(t) = \omega_0 + \Delta\omega_0$ = const während der Zeiten $\Theta_1, \Theta_2, \ldots$. Dann würden nach der F.-C.-Regel nur die beiden festen Frequenzen ω_0 und $\omega_0 + \Delta\omega_0$ emittiert. Die Fourieranalyse

[1]) H. Margenau, Phys. Rev. **43**, 129, 1933.

[2]) W. Lenz, ZS. f. Phys. **80**, 423, 1933; im folgenden als l. c. bezeichnet.

liefert aber ersichtlich nur dann praktisch das gleiche, wenn alle Zeiten T und Θ groß sind gegen $1/\Delta\omega_0$, denn nur dann sind die Teilspektren der einzelnen Abschnitte T und Θ, die sich im Mittel addieren mögen, schmal gegen $\Delta\omega_0$. Sind andererseits die T und Θ klein gegen $1/\Delta\omega_0$, so erhält man im Gegensatz zu dem von der F.-C.-Regel geforderten ein gegen $\Delta\omega_0$ breites Spektrum, in dem die relative Lage der ursprünglichen Linien keine Rolle mehr spielt.

Bei beliebigem kontinuierlichen Verlauf von $\omega(t)$ lassen sich diese Betrachtungen ebenfalls anwenden, wenn man diesen Verlauf durch einen Treppenzug wenig unterschiedener konstanter Frequenzen approximiert. Sei $\Delta\omega$ die Höhe der Treppen und T deren (durchschnittliche) Länge, so ist offenbar wieder $T\Delta\omega \gg 1$ zu fordern für die Gültigkeit der F.-C.-Regel, was weiter unten noch strenger begründet wird.

Um beim Problem der Linienverbreiterung für die Anwendbarkeit der F.-C.-Regel möglichst günstige Annahmen zu treffen, werde $\Delta\omega$ gleich $^1/_3$ der Halbwertsbreite $\Delta\omega_h$ gewählt und T gleich der noch zu definierenden Zeitdauer der Störung.

Die Halbwertsbreite $\Delta\omega_h$ kann für die Zwecke unserer Abschätzung gleich der Zahl der optischen Zusammenstöße pro Sekunde gesetzt werden. Sei in früherer Bezeichnungsweise ϱ_0 der optische Stoßdurchmesser, n die Zahl der störenden Teilchen pro Kubikzentimeter und c_0 deren mittlere Geschwindigkeit, so ist die „freie Weglänge" gleich $1/\pi n \varrho_0^2$ und daher die Stoßzahl $= \Delta\omega_h = \pi c_0 n \varrho_0^2$, d. h. nach obiger Annahme $\Delta\omega = c_0 n \varrho_0^2$. Die so gewonnene Beziehung für $\Delta\omega_h$ ist praktisch identisch mit der l. c. (36b, d) für kleine Drucke abgeleiteten[1]) und gilt wegen der experimentell gefundenen Druckproportionalität von $\Delta\omega_h$ auch für hohe Drucke. Da die Einzelstörung mit zunehmender Entfernung des störenden Teilchens vom gestörten schnell abnimmt, so kann die Zeitdauer der Störung durch $T = \varrho/c_0$ gemessen werden, wenn ϱ die kleinste Entfernung der beiden wechselwirkenden Teilchen bedeutet. Für die Anwendbarkeit der F.-C.-Regel ist also selbst bei den obigen weitherzigen Annahmen die später noch sorgfältiger zu begründende Beziehung zu fordern:

$$T\Delta\omega \sim n\varrho \cdot \varrho_0^2 \gg 1. \qquad (1)$$

Zur Beurteilung der linken Seite von (1) führe man den mittleren Abstand d der störenden Teilchen durch $n = 1/d^3$ ein. Da nach der l. c. S. 444 an-

[1]) l. c. S. 440 ist versehentlich das negative Vorzeichen vor der rechten Seite von (36b), die die positive Größe $\Delta\omega_h$ definiert, und ebenso vor dem dritten Ausdruck (37) vergessen worden.

gegebenen Tabelle $\varrho_0 \gtrsim 10^{-7}$ cm ist, so wird erst für Drucke von etwa 30 Atm. $d = \varrho_0$. Wegen der schnellen Abnahme der Störung mit wachsender Entfernung ist andererseits ϱ für die zur Verbreiterung wesentlich beitragenden Vorbeigänge nicht sehr viel größer als ϱ_0. Erst für Drucke von einigen 10^2 Atm. wäre also (1) erfüllt. Dann aber geschehen die von den einzelnen Fremdgasatomen hervorgerufenen Störungen sicherlich nicht mehr unabhängig voneinander, und es kann selbst in diesem Falle abnorm hoher Drucke keine der bisher auf Grund der F.-C.-Regel entwickelten Theorien, auch wenn in ihnen (statt des r^{-6}-Gesetzes) die richtige Wechselenergie *zweier* Teilchen eingeführt würde, Anspruch auf Zulässigkeit machen.

2. Nunmehr sollen die Grenzen für die Anwendbarkeit der F.-C.-Regel aus dem l. c. für die spektrale Intensitätsverteilung einer nach dem Gesetz $\omega(t) = \omega_0 + f(t)$ gestörten Emission gefundenen Ausdruck [l. c., Formel (4)]:

$$J(\omega) = \text{const} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\omega_0 - \omega)\tau + i\int_t^{t+\tau} f(a)\,\mathrm{d}a} \cdot \mathrm{d}\tau \cdot \mathrm{d}t \qquad (2\,\mathrm{a})$$

ermittelt werden. Da Übereinstimmung mit dem aus der F.-C.-Regel sich ergebenden Intensitätsverlauf nur im groben zu erwarten ist, werde die Intensität ΔI betrachtet, die sich in einem Intervall $\Delta\omega$ von der oben definierten Größe $\Delta\omega \sim \Delta\omega_h/3$ befindet:

$$\Delta I = \int_{\omega - \Delta\omega/2}^{\omega + \Delta\omega/2} J(\omega)\,\mathrm{d}\omega$$

$$= \text{const} \int_{-\infty}^{+\infty} \sin\left(\frac{\tau\,\Delta\omega}{2}\right) \cdot e^{i(\omega_0 - \omega)\tau + i\int_t^{t+\tau} f(a)\,\mathrm{d}a} \cdot \frac{\mathrm{d}\tau}{\tau} \cdot \mathrm{d}t. \qquad (2)$$

Diese Beziehung und ihre Herleitung findet sich exakt bei Margenau, doch ist hier Wert darauf zu legen, daß das dort aus rechnerischen Gründen eingeführte Frequenzintervall $\Delta\omega$ für das folgende von entscheidender Wichtigkeit wird.

Könnte man das Integral im Exponenten von (2), wie Margenau annimmt, näherungsweise gleich $\tau f(t)$ setzen, so würde sich das Integral über $\mathrm{d}\tau$ in einen Dirichletschen Faktor verwandeln, der überall verschwindet, außer im Intervall $-\Delta\omega/2 \leqq \omega_0 - \omega + f(t) \leqq +\Delta\omega/2$, wo er den Wert 1 annimmt, d. h. das Gesamtintegral (2) wäre, wie nach der F.-C.-Regel zu verlangen, proportional der Zeit, während der sich die Frequenz in dem vorgegebenen Intervall befindet. Die Gültigkeit der

F.-C.-Regel ist also gewährleistet, wenn im Integral (2) das zweite Entwicklungsglied (und die höheren) von

$$\int_{t}^{t+\tau} f(\alpha)\,\mathrm{d}\alpha = \tau f(t) + \frac{\tau^2}{2!} f'(t) + \cdots \qquad (3)$$

als $\ll 1$ vernachlässigt werden darf[1]). Wie hier zu zeigen, ist diese Annahme Margenaus nur zulässig, solange (1) erfüllt ist, also nur bei äußerst hohen Fremdgasdrucken. Die Integration geht in (2) zwar über den ganzen Wertebereich von τ, und die Vernachlässigung der genannten Glieder ist also in Strenge unzulässig. Doch ist bei Integralen über τ offenbar ausschlaggebend der Bereich, in dem der sin-Faktor durch das Argument ersetzt werden kann, d. h. es braucht nur bis zu $\tau \sim \pm 1/\Delta\omega$ integriert zu werden. Dies ist jedenfalls die günstigste Bedingung, die für die Vernachlässigung der höheren Glieder gestellt werden kann. Hiernach ist also zu fordern $|\{f'(t)\}_{\max}| \ll (\Delta\omega)^2$. Wie man leicht überschlägt, ist für ein Gesetz $f = -a \cdot r^{-p}$ bei den in Frage kommenden p-Werten (l. c., Tabelle S. 443) nahezu $|\{f'(t)\}_{\max}| \sim |f_{\max}| \cdot c_0/\varrho$, wenn $f_{\max} = -a\varrho^{-p}$ den Maximalwert der Frequenzstörung (ϱ = kleinste Entfernung) des betreffenden Vorbeigangs bedeutet. Nun ist aber die F.-C.-Regel nur dann in sinnvoller Weise anwendbar, wenn $|f_{\max}| > \Delta\omega$; eigentlich sollte $|f_{\max}|$ ein Mehrfaches von $\Delta\omega$ sein. Es ist daher insgesamt mindestens zu fordern

$$\Delta\omega < |f_{\max}| \ll \frac{\varrho}{c_0}(\Delta\omega)^2,$$

woraus sich durch Fortheben von $\Delta\omega$ mit der oben eingeführten Abkürzung $T = \varrho/c_0$ die Forderung (1) ergibt. Es ist übrigens für das Bestehen der Ungleichung (1) nicht erforderlich, daß $|f_{\max}| > \Delta\omega$, sondern nur, daß $f_{\max}$ und $\Delta\omega$ von der gleichen Größenordnung sind. Wegen der schnellen Abnahme der Störung mit der Entfernung tragen die hier fortzulassenden Störungen, für die also $f_{\max} < \Delta\omega$ ist, nichts Wesentliches zur gesamten Linienbreite bei.

Eine detailliertere Zusammenfassung des Ergebnisses findet sich am Ende von § 1.

---

[1]) Die bei V. Weisskopf, Phys. ZS. **34**, 9, 1933 angegebene Bedingung für die Gültigkeit der F.-C.-Regel, nämlich $\tau \cdot f(t) \ll 1$, ist also zu eng.

Bemerkungen zur Quantenmechanik des anharmonischen Oszillators.

Von **G. Pöschl** und **E. Teller** in Göttingen.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 19. April 1933.)

Es wird untersucht, inwieweit man bei einem anharmonischen Oszillator nach der klassischen Theorie und nach der Quantenmechanik aus dem Spektrum auf den Potentialverlauf schließen kann. Als Beispiele werden Potentialansätze angegeben, für die die Schrödingergleichung exakt integrierbar ist. Bei Scharen wesentlich verschiedener Potentialkurven, die man aus einem Ansatz erhält, sind die Energieniveaus und damit auch die in dem Spektrum auftretenden Frequenzen dieselben.

Es soll ein Beitrag zu der Frage gegeben werden, inwieweit aus dem Spektrum eines eindimensionalen, anharmonischen Oszillators auf den Potentialverlauf Rückschlüsse gezogen werden können. (Das bekannteste Beispiel für dieses Problem ist die Schwingung eines zweiatomigen Moleküls.) Aus dem Spektrum kann man zunächst die Energieniveaus und die Übergangswahrscheinlichkeiten entnehmen. Die Übergangswahrscheinlichkeiten sind aber zur Bestimmung des Potentialverlaufs praktisch nicht verwertbar. Man könnte zwar zunächst versuchen, aus der Intensität der Obertöne die Anharmonizität zu berechnen; dies ist aber im allgemeinen nicht zulässig. In den meisten praktischen Fällen (Molekülschwingungen, Gitterschwingungen) hängt nämlich das elektrische Moment nicht streng linear von der Verrückung des Oszillators ab, und es können folglich Obertöne schon bei rein harmonischer Schwingung auftreten.

Aus der Lage der Terme, d. h. den Werten der Frequenzen, gewinnt man zwar Aussagen über den Potentialverlauf, aber er wird durch sie noch nicht eindeutig festgelegt.

Schon bei der klassischen Beschreibung eines anharmonischen Oszillators ist es unmöglich, aus den Frequenzen allein das Potential vollständig zu berechnen. Es ist nämlich die Schwingungsdauer als Funktion der Schwingungsenergie schon dann eindeutig bestimmt, wenn man nur die Amplitude, d. h. den Abstand der beiden Umkehrpunkte als Funktion der Energie kennt. Folglich muß man zur klassischen Berechnung der Schwingungsfrequenz nicht den Verlauf der *beiden* Äste der Potentialkurve für sich kennen, sondern nur die Breite (Abstand der beiden Äste) als Funktion der Höhe (potentielle Energie). Es wird also etwa bei beiden in Fig. 1 gezeichneten Potentialkurven die Schwingungsdauer in derselben Weise

von der Energie abhängen, da in beiden der Abstand von je zwei Punkten mit gleichem Potentialwert (s. die horizontalen Linien in der Figur) dieselbe Funktion des Potentials ist. Diese Funktion wollen wir im folgenden mit $\Delta r\,(V)$ bezeichnen.

In einem Verfahren, das O. Klein[1]) zur Bestimmung des Potentialverlaufs vorschlug, spielte nun diese Funktion auch eine ausschlaggebende Rolle. Er bestimmt sie nämlich näherungsweise aus der Bedingung der älteren Quantentheorie (oder, was hier praktisch dasselbe ist, des Kramers-Wentzel-Brillouin-Verfahrens), daß für die gequantelten Energiewerte das Integral

$$\oint p\,\mathrm{d}q = \left(n + \frac{1}{2}\right)h \tag{1}$$

sein muß; dieses hängt aber nur von $\Delta r\,(V)$ ab[2]).

Es ist dabei allerdings zu bemerken, daß, wenn man ein Potential mit nur endlich vielen Energieniveaus sucht, Gl. (1) nur endlich viele Bedingungen für den ganzen Kurvenverlauf liefert. Selbst von der Funktion $\Delta r\,(V)$ sind nur einzelne Punkte festgelegt; wenn man von vornherein annehmen kann, daß sie eine glatte Funktion ist (was bei allen praktischen Anwendungen der Fall sein wird), so wird man die übrigen Punkte durch Interpolation gewinnen können. Es ist aber zu betonen, daß (1) im Prinzip nicht einmal zur vollständigen Bestimmung von $\Delta r\,(V)$ ausreicht. Umgekehrt ist, wie schon erwähnt wurde, die Lage der Terme in der Kleinschen Näherung durch Angabe der Funktion $\Delta r\,(V)$ eindeutig festgelegt.

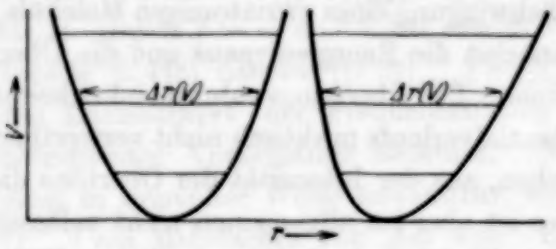


Fig. 1.

Im folgenden möchten wir an Hand einiger einfacher (glatter) Potentialkurven untersuchen, inwieweit bei exakt wellenmechanischer Rechnung noch ein ähnlicher Zusammenhang zwischen den Frequenzen und $\Delta r\,(V)$ besteht wie in der klassischen Theorie oder bei O. Klein. Es wird sich zeigen, daß im allgemeinen dieser Zusammenhang nur mehr näherungsweise vorhanden ist.

---

[1]) O. Klein, ZS. f. Phys. **76**, 226, 1932.

[2]) Zur möglichst vollständigen Bestimmung des Potentialverlaufs bei zweiatomigen Molekülen verwendet Klein außerdem die Wechselwirkung zwischen Schwingung und Rotation, die eine Abschätzung der Asymmetrie der Potentialkurve gestattet.

Als einfachstes Beispiel sei die Kurvenschar[1]) $V = \frac{a}{r^2} + br^2$ mit konstantem b, aber variablem a erwähnt. Bei allen diesen Kurven ist $\Delta r\,(V)$ dieselbe Funktion, und auch nach der Quantenmechanik bekommt man von a unabhängige, äquidistante Energiewerte mit dem Abstand $\frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{b}{2m}}$.

Wir wollen hier zwei weitere Potentialansätze ausführlicher diskutieren. In beiden kann man durch Variation eines gewissen Parameters die Form der Kurven verändern, ohne daß sich die Energieniveaus verschieben, wohl aber wird die Funktion $\Delta r\,(V)$ ein wenig abgeändert. Bei dem einen Potentialansatz gibt es nur ein diskretes Energiespektrum, während bei dem anderen sich an endlich viele diskrete Energieterme ein Kontinuum anschließt.

Das Potential, das wir zunächst behandeln wollen, lautet

$$V_1 = \frac{h^2\alpha^2}{8\pi^2 m}\left[\frac{\nu(\nu-1)}{\sin^2\alpha(r-r_0)} + \frac{\mu(\mu-1)}{\cos^2\alpha(r-r_0)}\right],\quad \left(0 \leqslant \alpha(r-r_0) \leqslant \frac{\pi}{2}\right); \tag{2a}$$

dabei ist m die Masse des Oszillators, α eine reziproke Länge, μ und ν schließlich zwei (nicht notwendig ganze) Zahlen größer als Eins. Wir zeigen, daß mit der Randbedingung $\psi = 0$ in den singulären Punkten $\alpha(r-r_0) = 0$ und $\alpha(r-r_0) = \pi/2$ für dieses Potential die Schrödingergleichung

$$\frac{\partial\psi^2}{\partial r^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\psi = 0 \tag{3}$$

in geschlossener Form integrierbar ist. Man schreibt die Eigenfunktionen zweckmäßig in der Form

$$\psi = \sin^\nu\alpha(r-r_0)\cdot\cos^\mu\alpha(r-r_0)\cdot z, \tag{4a}$$

wobei z, wie man zeigen kann, in den Randpunkten endlich bleibt und von Null verschieden ist. Wir führen ferner als unabhängige Variable

$$y = \sin\alpha(r-r_0) \tag{5}$$

ein und setzen z in der Form

$$z = \sum_k a_k y^k \tag{6}$$

an. Aus (3), (4a), (5), (6) erhält man für die Koeffizienten die zweigliedrige Rekursionsformel

$$a_{k+2}\left[(k+\nu+2)(k+\nu+1) - \nu(\nu-1)\right] + a_k\left[-(\mu+\nu+k)^2 + \frac{8\pi^2 m}{\alpha^2 h^2}E\right] = 0. \tag{7}$$

---

[1]) Sie wurde in ähnlichem Zusammenhang schon von P. M. Davidson. Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 439, 1932 besprochen.

Da z für $y = 0$ von Null verschieden sein soll, ist $a_0 \neq 0$. Man kann daher für z nur dann polynomiale Lösungen erhalten, wenn für eine ganze, nicht negative Zahl n (die wir als Quantenzahl bezeichnen können) der Energieparameter E die Bedingung

$$E_n = \frac{\alpha^2 \hbar^2}{8\pi^2 m}(\mu + \nu + 2n)^2 \tag{8a}$$

erfüllt. Es ist sofort ersichtlich, daß für diese Energiewerte der Ansatz (4a), (6), (7) eine Lösung der Differentialgleichung (2) liefert, die den Randbedingungen genügt[1]). Das eben behandelte Potential enthält außer den Konstanten r_0 und α, die im wesentlichen nur Anfangspunkt und Maßstab von r festlegen, die Parameter μ und ν. Für $r - r_0 = 0$ und $r - r_0 = \pi/2\alpha$ wird das Potential unendlich, dazwischen hat es ein um so flacheres Minimum, je kleiner $\mu + \nu$ ist. Die Energieniveaus hängen nicht von μ und ν einzeln, sondern nur von $\mu + \nu$ ab. Im Falle $\mu + \nu \to 2$ geht das Potential gegen ein Kastenpotential, und die Energieniveaus werden proportional zu $(n+1)^2$. Für großes $\mu + \nu$ und kleines n bekommt man annähernd äquidistante Energieniveaus. Die Unterschiede zwischen diesen nehmen hier, ähnlich wie bei dem Kastenpotential, mit wachsender Energie zu, was zu erwarten war, da das Potential stärker ansteigt als r^2 und deshalb die Frequenz mit der Energie zunimmt. Vertauschen von μ und ν entspricht eine Spiegelung der

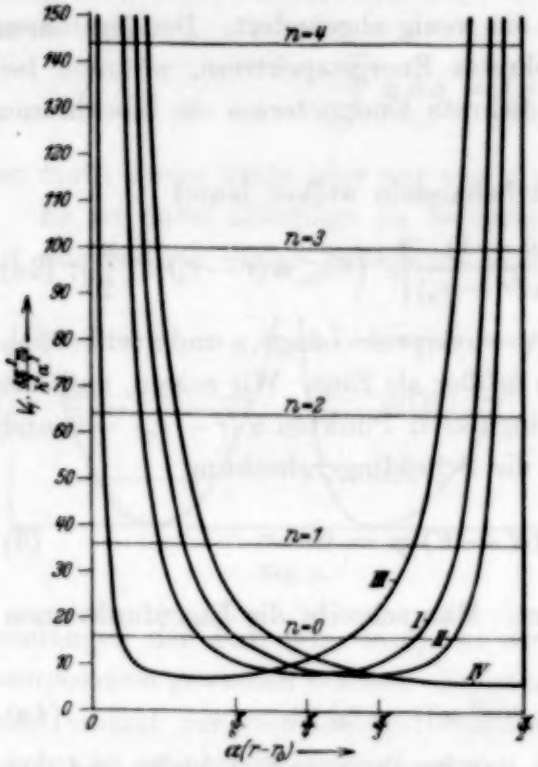


Fig. 2. Potentialkurven nach Ansatz (2a) in Einheiten $\frac{\hbar^2\alpha^2}{8\pi^2 m}$ als Funktion von $\alpha(r - r_0)$

für $\mu + \nu = 4$ { I $\mu = 2$, $\nu = 2$, II $\mu = 1{,}5$, $\nu = 2{,}5$, III $\mu = 2{,}9$, $\nu = 1{,}1$, IV $\mu = 1$, $\nu = 3$.

[1]) Da (6) eine gerade Funktion $2n$-ten Grades ($n = 0, 1, 2, \ldots$) ist, die in dem für unsern Fall in Frage kommenden Bereich ($y \geq 0$) höchstens n Nullstellen haben kann, so folgt, weil zwei Eigenfunktionen nicht dieselbe Anzahl von Knoten haben dürfen, daß (6) genau n Nullstellen hat, und daß es keine weiteren Lösungen der Differentialgleichung (3) gibt.

Potentialkurve an der Geraden $r - r_0 = \pi/4\,\alpha$. Ist $\mu = \nu$, so wird sie zu dieser Geraden symmetrisch. Ändert man μ und ν bei konstant gehaltenem $\mu + \nu$, so werden die Kurven asymmetrisch, aber die Energieniveaus bleiben unverändert. In Fig. 2 sind Kurven für

$$\mu + \nu = 4$$

gezeichnet.

Bei diesen Kurven bleibt aber im Gegensatz zu der Schar $V = \frac{a}{r^2} + b\,r^2$ die Funktion $\Delta r\,(V)$ nicht ungeändert; allerdings variiert sie nur wenig, wie aus der Fig. 3 hervorgeht, in der $\Delta r\,(V)$ als Funktion von V aufgetragen ist.

Das eben behandelte Potential könnte vielleicht bei Rechnungen über höher angeregte Normalschwingungen mehratomiger Moleküle verwendbar sein (z. B. bei der antisymmetrischen Schwingung des CO_2 $\overset{\leftarrow}{O} \vec{C} \overset{\leftarrow}{O}$) [1]).

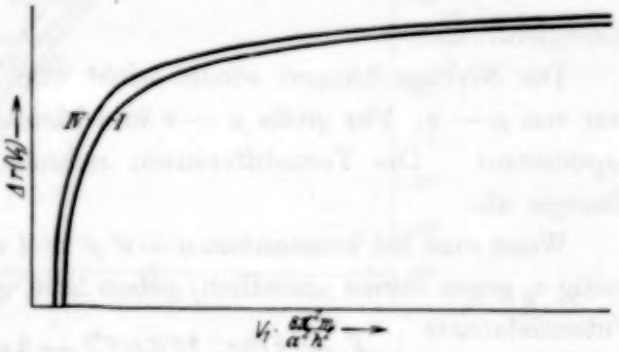


Fig. 3. $\Delta r\,(V_1)$ für $\begin{cases} I & \nu = 2,\ \mu = 2, \\ IV & \nu = 3,\ \mu = 1. \end{cases}$

Das zweite Potential, das hier betrachtet werden soll, ist (2a) analog gebaut und kann auch analog behandelt werden. Der wesentliche Unterschied ist, daß darin statt Kreisfunktionen hyperbolische Funktionen vorkommen, und daß dadurch eine Kurvenschar zustande kommt, die zur Beschreibung des Potentialverlaufs bei zweiatomigen Molekülen geeignet erscheint. Sie wird gegeben durch

$$V_2 = \frac{h^2\alpha^2}{8\pi^2 m}\left[\frac{\nu\,(\nu-1)}{\mathfrak{Sin}^2\alpha\,(r-r_0)} - \frac{\mu\,(\mu+1)}{\mathfrak{Cos}^2\alpha\,(r-r_0)}\right], \tag{2b}$$

wobei wir wieder $\nu > 1$, $\mu > 1$ voraussetzen wollen. Es gilt diesmal $\alpha\,(r - r_0) \gtrless 0$; in diesem Bereich müssen die Eigenfunktionen endlich bleiben. Wenn man

$$\psi = \mathfrak{Sin}^{\nu}\alpha\,(r-r_0)\cdot\mathfrak{Cos}^{-\mu}\alpha\,(r-r_0)\cdot z \tag{4b}$$

[1]) Allerdings kann man im allgemeinen in derselben Näherung, in der man die Abweichung der Energieniveaus einer Normalschwingung von der Äquidistanz berücksichtigt, auch die Kopplung mit den übrigen Normalschwingungen nicht vernachlässigen.

setzt und z nach Potenzen von $\mathfrak{Sin}\,\alpha\,(r - r_0)$ entwickelt, so wird die Bedingung dafür, daß diese Potenzreihe abbricht,

$$E_n = -\alpha^2\,(-\mu + \nu + 2n)^2. \tag{8b}$$

Für

$$-\mu + \nu + 2n < 0 \tag{9}$$

nimmt E_n mit wachsendem n zu. Nur die E_n, für die die Ungleichung (9) erfüllt ist, sind diskrete Energiewerte im Potential (2b). Ist (9) nicht mehr erfüllt, so hat man zwar noch polynomiale Lösungen, die aber mit wachsendem $r - r_0$ unendlich werden[1]).

Das Potential wird für $r = r_0$ wieder unendlich, für $r - r_0 \to \infty$ geht es gegen Null. Die Kurve besitzt dazwischen ein Minimum, falls $\mu - \nu > -1$ ist. Die Anzahl der diskreten Energieniveaus ist die größte ganze Zahl, die kleiner als $\frac{\mu - \nu}{2} + 1$ ist. Für $\nu \geqq \mu$ gibt es überhaupt kein diskretes Energieniveau.

Die Niveaus hängen wieder nicht von μ und ν einzeln ab, sondern nur von $\mu - \nu$. Für große $\mu - \nu$ und kleines n werden die Terme nahezu äquidistant. Die Termdifferenzen nehmen aber hier mit wachsender Energie ab.

Wenn man bei konstantem $\mu - \nu$ μ und ν gegen unendlich (und gleichzeitig r_0 gegen minus unendlich) gehen läßt, erhält man den Morseschen[2]) Potentialansatz

$$V = D\,(e^{-2a(r-r^*)} - 2e^{-a(r-r^*)}); \tag{10}$$

(dabei ist $a = 2\alpha$, D die Dissoziationsarbeit und r^* der Gleichgewichtsabstand).

Bei $r \to 1$ geht die Kurve (2b) für $r > r_0$ in

$$V_2 = \frac{\alpha^2}{8\pi^2 m}\,\frac{\mu\,(\mu+1)}{\mathfrak{Cos}^2\,\alpha\,(r - r_0)} \tag{11}$$

über, während sie für $r = r_0$ unendlich wird. Die zugehörigen Eigenfunktionen werden dieselben sein wie die antisymmetrischen Eigenfunktionen in einem Potential, das überall, d. h. auch für $r - r_0 < 0$ durch (11) dar-

[1]) Der Beweis, daß in diesem Fall durch (8b) und (9) sämtliche diskreten Energieniveaus gegeben sind, ist hier deshalb ein wenig komplizierter, weil man noch getrennt beweisen muß, daß über dem höchsten Energieniveau (8b) kein weiterer Eigenwert liegt. Der Beweis ist unschwer zu erbringen, soll aber hier unterbleiben.

[2]) P. M. Morse, Phys. Rev. **34**, 57, 1929; um den Potentialansatz in der von Morse gegebenen Form zu erhalten, muß man nur $\mathfrak{Sin}$ und $\mathfrak{Cos}$ durch die e-Potenzen ausdrücken, nach $e^{-2a(r-r^*)}$ entwickeln und dann den Grenzübergang durchführen.

gestellt wird. Dieses letzte Potential bildet einen Spezialfall einer von Rosen und Morse[1]) behandelten Kurvenschar.

In der Fig. 4 geben wir eine Kurvenschar mit $\mu - \nu = 15$, die Energieniveaus sind wieder für alle Kurven dieselben. In Fig. 5 ist $\Delta r(V)$ für diese Funktionen eingetragen.

Da unser Potentialansatz (2 b) einen Parameter mehr enthält als der Morsesche, könnte man daran denken, ihn zur genaueren Darstellung des Potentialverlaufs bei zweiatomigen Molekülen zu verwenden. Man erhält zwar dieselben Energieniveaus wie bei Morse, aber es ergibt

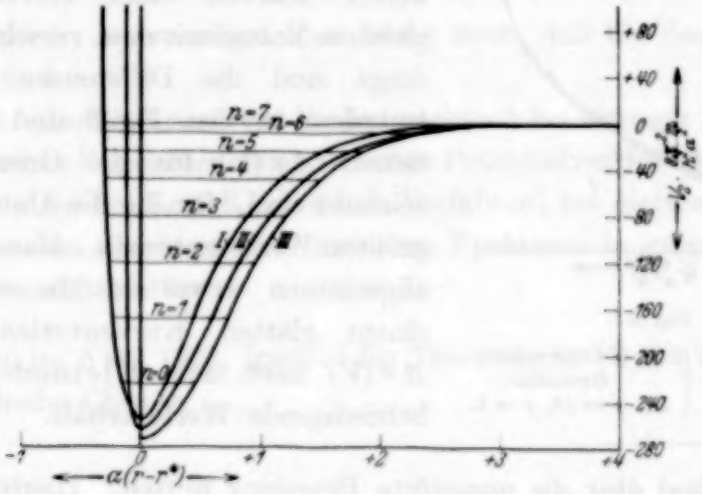


Fig. 4. Potentialkurven nach Ansatz (2 b) in Einheiten $\frac{h^2 a^2}{8 \pi^2 m}$ als Funktion von $a(r - r^*)$ (r^* ist der Gleichgewichtsabstand) für $\mu - \nu = 15$ { *I* Morsescher Grenzfall, *II* $\mu = 16{,}1$, $\nu = 1{,}1$, *III* $\mu = 16$, $\nu = 1$.

sich ein Unterschied bei der Berechnung der Wechselwirkung zwischen Schwingung und Rotation. Nun zeigt sich, daß man fast bei allen Molekülternen nach Morse für diese Wechselwirkung einen zu großen Wert bekommt[2]), was daher rührt, daß die dritte Ableitung der Potential-

[1]) N. Rosen u. Ph. M. Morse, Phys. Rev. **42**, 210, 1932.

[2]) Es sei bemerkt, daß der von Morse, l. c., angegebene Ausdruck für die Wechselwirkung zwischen Schwingung und Rotation unrichtig ist. Er berechnet ihn nämlich, indem er in seinem Potentialansatz (9) D und r^* so variiert, daß die dadurch hervorgerufene Änderung des Potentialverlaufs in der Nähe der Gleichgewichtslage dem durch die Rotation verursachten Zentrifugalglied $\frac{h^2 j(j+1)}{8 \pi^2 m r^2}$ möglichst genau gleich wird. Dabei variiert er aber a nicht mit, was unberechtigt erscheint.

Für nicht zu große Rotationsgeschwindigkeit kann man die Wechselwirkung zwischen Schwingung und Rotation berechnen, indem man das

kurve in der Nähe der Gleichgewichtslage im Potentialansatz größer ist als bei den empirischen Kurven. Dieser Übelstand wird in unserer Kurvenschar nur noch vergrößert, d. h., der mit der Morseschen Potentialkurve übereinstimmende Grenzfall gibt den wahren Potentialverlauf bei zweiatomigen Molekülen noch am besten wieder.

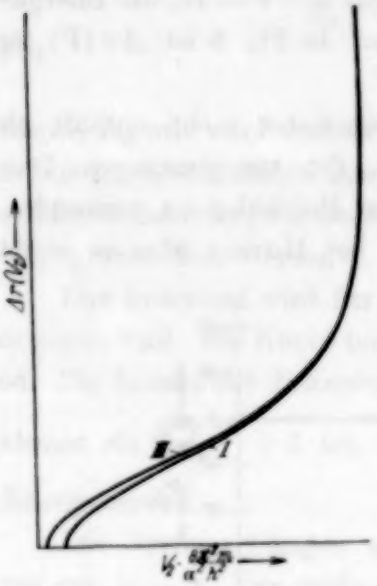


Fig. 5.

$\Delta r\,(V_2)$ für { *I* Morsescher Grenzfall, *III* $\mu = 16$, $r = 1$.

Wie die Fig. 3 und 5 zeigen, ist bei unseren Beispielen $\Delta r\,(V)$ für die verschiedenen Kurven einer Kurvenschar mit gleichen Energieniveaus verschieden; allerdings sind die Differenzen nicht groß, trotzdem in den Fig. 3 und 5 die Funktionen $\Delta r\,(V)$ für die Grenzkurven gezeichnet sind, für die die Unterschiede die größten Werte erreichen. Man wird also im allgemeinen erwarten können, daß bei einem glatten Kurvenverlauf man für $\Delta r\,(V)$ nach dem Kleinschen Verfahren befriedigende Werte erhält.

Zentrifugalglied über die ungestörte Bewegung mittelt. Hierbei kann man bei kleinen Amplituden noch $\frac{h^2 j\,(j+1)}{8\pi^2 m r^2}$ angenähert durch $\frac{h^2 j\,(j+1)}{8\pi^2 m r^{*2}} - 2\,(r - r^*)\frac{h^2 j\,(j+1)}{8\pi^2 m r^{*3}}$ ersetzen. Wenn man außerdem im Potential nur die in $(r - r^*)$ quadratischen und kubischen Glieder berücksichtigt, so erhält man für den Faktor von $j\,(j+1)$ im Oszillationszustand n, den wir mit B_n bezeichnen wollen, den Ausdruck

$$B_n = B_0\left(1 - n\sqrt{2\,B_0}\,\frac{V'''}{(V'')^{3/2}}\right), \tag{12}$$

wobei V'' und V''' die zweite und dritte Ableitung des Potentials im Punkte r^* sind. Im Falle des Morseschen Potentials wird

$$B_n = B_0\left(1 - 3\,n\sqrt{\frac{B_0}{D}}\right), \tag{12a}$$

während man die von Morse (l. c.) angegebene Formel in der Form

$$B_n = B_0\left(1 - n\,\frac{h\,\omega_0}{2\,D}\right) \tag{12b}$$

schreiben kann, wobei ω_0 die Frequenz des Oszillators für unendlich kleine Amplituden bedeutet. Die Abhängigkeit B_n von n ist aber bei den allermeisten zweiatomigen Molekülen kleiner als sich nach (12) ergibt.

Zum Schluß soll noch erwähnt werden, daß in der Quantenmechanik nicht nur bei gleichen Energieniveaus $\Delta r\,(V)$ verschieden sein kann, sondern auch zu Potentialen mit gleichem $\Delta r\,(V)$ verschiedene Energieniveaus gehören können. Bei den beiden Potentialansätzen

$$V = \infty \text{ für } r < -1 \text{ und } r > 1,\ V = 0 \text{ für } -1 < r < -\tfrac{1}{2},\ \tfrac{1}{2} < r < 1,$$
$$V = -1 \text{ für } -\tfrac{1}{2} < r < \tfrac{1}{2} \qquad (10a)$$

und

$$V = \infty \text{ für } r < -1 \text{ und } r > 1,\ V = 0 \text{ für } -1 < r < 0,$$
$$V = -1 \text{ für } 0 < r < 1 \qquad (10b)$$

ist $\Delta r\,(V)$ gleich; man rechnet aber leicht nach, daß die Energieniveaus verschieden sind.

Man sieht also, daß nach der Wellenmechanik bei strenger Behandlung keine so einfachen Zusammenhänge zwischen Potentialverlauf und Spektrum bestehen wie etwa bei dem Kleinschen Verfahren; bei glattem Potentialverlauf kann man aber trotzdem aus dem Spektrum in guter Näherung auf das Potential schließen.

Göttingen, im April 1933, Institut für Theoretische Physik und Institut für Physikalische Chemie.

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.)

Die Intensität der Spektrallinien in der Glimmentladung des sogenannten bunten Wasserstoffs.

Von **A. Güntherschulze** und **Hans Betz** in Dresden.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 9. April 1933.)

Der sogenannte bunte Wasserstoff ist hochgradig getrockneter Wasserstoff, der Spuren von Quecksilberdampf enthält. — Wird Wasserstoff, der mit Quecksilberdampf von Zimmertemperatur gesättigt ist, durch P_2O_5 im Entladungsgefäß selbst von den letzten Spuren von Wasserdampf befreit, so ändern sich die Intensitäten der Viellinien des Wasserstoffs und der gelben Quecksilberlinien 5790 und 5770 nicht wesentlich. — Die Intensität von H_α steigt beim Trocknen in der ersten Kathodenschicht bei 330 Volt leicht anomalem Kathodenfall auf das Siebenfache und wird dadurch wesentlich größer als im Glimmlicht, ein Zeichen, daß vor der Kathode die Protonen kräftig anregen. — Die Intensität der grünen Quecksilberlinie 5461 steigt beim Trocknen und 330 Volt Kathodenfall auf das 48-fache. Die beiden anderen Linien des Tripletts scheinen sich ebenso zu verhalten. — In der Anodenglimmhaut und in den Wasserstoffschichten verhalten sich die Intensitäten völlig anders. Die Quecksilberlinien treten durch ihre Intensität nicht besonders hervor, und die Intensität der Linie 5461 wird beim Trocknen geringer. — Schon bei einem Dampfdruck des Quecksilbers von $2 \cdot 10^{-6}$ Tor in buntem Wasserstoff von 1.83 Tor ist die Linie 5461 bei weitem die hellste des ganzen Spektrums.

Vor kurzem haben wir die auffälligen Änderungen beschrieben[1]), die in der Farbe und Leuchtkraft der kathodischen Teile der Glimmentladung auftreten, wenn Wasserstoff dadurch die letzten Spuren von Feuchtigkeit entzogen werden, daß P_2O_5 in das Entladungsgefäß selbst hineingebracht wird. Vorbehaltlich ihrer näheren Untersuchung haben wir die neue, außerordentlich farbenprächtige Modifikation „bunter Wasserstoff" genannt.

Um es vorwegzunehmen: bunter Wasserstoff ist hochgradig trockener Wasserstoff, der Spuren von Quecksilberdampf enthält. Diese Spuren sind so gering, daß die Linien des Quecksilbers in Wasserstoff von 1 bis 2 Tor ohne P_2O_5 überhaupt nicht zu sehen sind, während sie nach Einführung von P_2O_5 alle anderen Linien weit überstrahlen. Ferner ändert sich infolge der hochgradigen Trocknung das Verhalten von H_α weitgehend.

---

[1]) A. Güntherschulze u. F. Keller, Naturwissensch. **21**, 235, 1933; ZS. f. Phys. **81**, 528, 1933.

Die sofort aufgetauchte Vermutung, daß die neuen Linien Quecksilberlinien seien, wurde zunächst verworfen, weil

1. der Wasserstoff durch eine Falle mit flüssiger Luft zugelassen war und der Rezipient dauernd mit dieser Falle in Verbindung stand;

2. die Linien plötzlich bei der völligen Trocknung außerordentlich stark herauskamen;

3. die Linien im hochgradig trockenen Wasserstoff nur im negativen Glimmlicht, nicht dagegen in der ihm gegenüberliegenden Anodenglimmhaut vorhanden waren;

4. die gelben Quecksilberlinien fehlten;

5. sich im 5. Band des Handbuchs der Spektroskopie von Kayser unter dem dort angegebenen Viellinienspektrum einige als außergewöhnlich hell bezeichnete Linien finden, die der zunächst nur roh gemessenen Wellenlänge nach sehr wohl die neuen Linien sein konnten.

Es wurde desnalb zunächst vermutet, daß die Intensität dieser Linien durch die Trocknung weitgehend gesteigert würde.

Die Entscheidung brachte folgender Versuch: Ein unten geschlossenes Hartglasrohr wurde mit seinem oberen Ende in den Tubus des Rezipienten so hineingekittet, daß es im Rezipienten bis dicht über die auf dem Boden befindliche Kathode ragte. Wurde dann die farbenprächtige Glimmentladung des bunten Wasserstoffs eingeschaltet, so verschwanden die so außerordentlich hellen drei Linien 5461, 4358, 4047 spurlos, wenn flüssige Luft in das Hartglasrohr gegossen wurde. Dieser Versuch wurde dann weiter ausgebaut, um den Zusammenhang zwischen Partialdruck des Hg-Dampfes und Helligkeit der Linien festzustellen, worüber im Teil IV dieser Arbeit berichtet wird.

Zur Klarstellung der Intensitätsverhältnisse der verschiedenen Linien im gewöhnlichen und im bunten Wasserstoff wurden die Linien in folgender Versuchsanordnung ausphotometriert.

Versuchsanordnung. Als Kathode diente in einem großen Rezipienten von 27 cm Durchmesser, 32 cm Höhe und 15 Liter Inhalt eine Eisenscheibe von 8 cm Durchmesser und 1 mm Dicke, die durch Glimmer isoliert mit einer größeren Al-Scheibe von 12 cm Durchmesser hinterlegt war, um das die Beobachtung störende seitliche Herumgreifen der Glimmentladung zu verhindern, was allerdings nur zum Teil gelang. Das Ganze war an einem in der Achse eines Drehschliffes sorgfältig zentrierten Eisenstab von 4 mm Durchmesser an einem Zwirnsfaden aufgehängt. Die Zuführungsdrähte aus 0,1 mm dickem Kupferdraht waren von der Aufhängung entlastet, da

sie sonst beim Arbeiten mit dem Drehschliff dauernd rissen. Der Drehschliff trug einen Al-Blattzeiger, der auf einer in 360 einzelne Grade geteilten Kreisteilung schleifte. Damit ließ sich die Höhe der Kathode in Stufen von weniger als einem hundertel Millimeter meßbar ändern. Die Anode befand sich unten im Rezipienten der Kathode gegenüber.

Wie eingangs erwähnt, waren die beim Einlassen in den Rezipienten vom Wasserstoff durch die Falle hindurch mitgerissenen Quecksilberdampfspuren so gering, daß die Quecksilberlinien bei gewöhnlichem Wasserstoff überhaupt nicht zu sehen waren. Um also überhaupt den gewöhnlichen mit dem bunten Wasserstoff vergleichen zu können, mußte der Quecksilberdampfdruck extrem gesteigert werden. Das geschah dadurch, daß sich stets, sowohl beim gewöhnlichen als auch beim bunten Wasserstoff ein Porzellanschälchen mit etwa einem Kubikzentimeter Quecksilber im Rezipienten befand, so daß der Wasserstoff stets mit Quecksilberdampf von dem der Zimmertemperatur entsprechenden Partialdruck gesättigt war.

Vom Dunkelraum und Glimmlicht der Kathode wurde nach Fig. 1 durch die 106 cm von der Mitte der Kathode entfernte Linse *A* ein scharfes

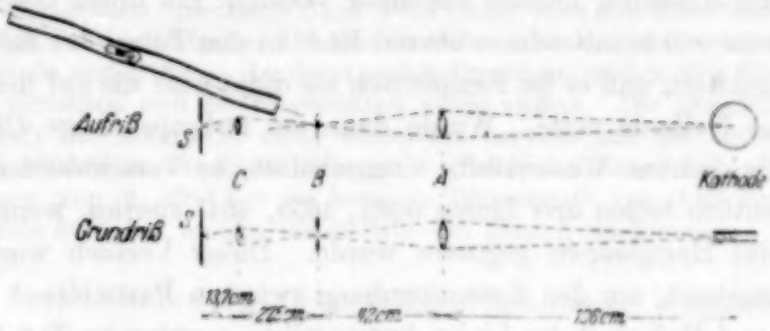


Fig. 1.

Bild bei *B* entworfen. Der mittlere Teil dieses Bildes trat durch eine Lücke, die unten durch ein kleines Stück weißes Zeichenpapier begrenzt war. Die Linse *C* entwarf von beiden, dem ersten Bild der Kathode und dem weißen Papier ein scharfes Bild auf den Spalt *S* eines Prismenspektrographen. Das Stück Papier wurde von einer 100 Watt-Nitralampe beleuchtet, die in einem innen geschwärzten, 2 m langen Rohre verschiebbar angeordnet war. Ihre Eichung ergab in der benutzten Richtung 167 HK. Der Abstand der Glühwendel vom Papierstück konnte an einer Skale abgelesen werden. Das Ganze war also eine Art improvisierte Photometerbank. Die verschiedenen Blenden aus schwarzem Velvetpapier sind in Fig. 1 weggelassen. Im Spektrographen war dann gemäß Fig. 2 in der unteren Hälfte des Gesichtsfeldes das kontinuierliche Spektrum des beleuchteten

Papierstücks mit scharfer Kante und in der oberen, daran angrenzend, die Linien des Glimmentladungsspektrums zu sehen.

Nachdem alles justiert war, wurden in den Spektrographen Blenden eingesetzt, die alles Licht bis auf das innerhalb des in Fig. 2 gestrichelt eingetragenen Rechtecks abblendeten, so daß nur ein kurzes Stück der zu messenden Linie über einem entsprechenden Stück des Kontinuums zu sehen war. Durch Verändern des Glühlampenabstandes wurde auf gleiche Helligkeit an der Grenze zwischen Linie und Kontinuum eingestellt. Durch Heben oder Senken der Kathode konnte die ganze Länge der Glimmentladung von der Kathodenkante durch den Hittorfschen Dunkelraum und das Glimmlicht bis zum Verschwinden des Lichtes im Faradayschen Dunkelraum vor der Kante des Kontinuums vorbeigeführt werden. Dabei legten die zu messenden Lichtstrahlen stets genau den gleichen Weg durch die ganze Optik zurück, so daß Störungen durch eventuell nicht völlig zu vermeidende Schlieren in der Rezipientenwand, sowie Unvollkommenheiten der Linsen konstant waren und als konstante Größen in die sowieso willkürliche Einheit der Intensitätsmessungen eingingen. Als Einheit wurde an jeder Stelle des Spektrums diejenige Helligkeit des Kontinuums gewählt, die sich ergab, wenn sich die auf 1 HK umgerechnete Nitralampe in 1 m Abstand vom Papierstück befand. Da die in diesem Falle im Spektrographen wahrgenommene Helligkeit des Kontinuums von der Spaltbreite abhängt, wurde diese während der ganzen Dauer der Versuche konstant gehalten (mit Ausnahme der Fig. 7). Da die absolute Helligkeit einer Nitralampe vom Rot des H_α bis zum Grün (Hg 5461) stark ab-, die Empfindlichkeit des Auges dagegen stark zunimmt, so erscheint die Helligkeit des Spektrums innerhalb dieser Grenzen einigermaßen konstant, so daß die gemessenen Intensitäten auch bei verschiedenen Linien innerhalb dieses Gebietes ein rohes Urteil über ihre relative Helligkeit ermöglichen. Zwischen dem Grün und dem Violett dagegen nehmen sowohl die absolute Helligkeit des Spektrums als auch die Empfindlichkeit des Auges ab. Infolgedessen scheint die Helligkeit des Spektrums außerordentlich stark abzunehmen, und es war schon bei der Linie Hg 4358 sehr schwierig, die nötige Helligkeit des Kontinuums zu bekommen. Die Linie Hg 4047 zu photometrieren, war aus dem gleichen Grunde nicht mehr möglich.

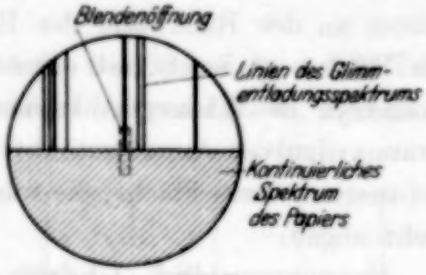


Fig. 2.

Um die Helligkeit der Linien oder der Lampe nach Wunsch schwächen zu können, konnten Lichtschwächungen in den Strahlengang eingesetzt werden, die aus zwei feinen Kupferdrahtnetzen bestanden, die so aufeinander gelegt waren, daß die Drähte einen Winkel von 45° miteinander bildeten. Nachdem sie mit Ammoniumsulfid geschwärzt waren, erwiesen sie sich als sehr gut brauchbar. Ihr Lichtschwächungsfaktor war 0,158.

Durch Kombination dieser Lichtschwächungen mit der 2 m langen Photometerbank wurden Helligkeiten photometriert, die in der gewählten Einheit zwischen 20000 und 10 lagen. Der sehr störende Reflex des Glimmlichtes an der Rückwand des Rezipienten wurde dadurch beseitigt, daß die Rückwand innen mit einer dicken Aufschwemmung von schwarzem Uranoxyd in Wasserglas bepinselt und, sobald diese halbtrocken war, Uranoxydpulver daraufgestäubt wurde. Auf diese Weise ergab sich eine tief-mattschwarze Fläche, die sobald sie trocken war, keine störenden Gase mehr abgab.

Der unvermeidliche Übelstand jeder Messung der Intensitätsverhältnisse im Dunkelraum und Glimmlicht einer Glimmentladung ist die Tiefenunschärfe. Sie führt dazu, daß die Steilheit jedes Intensitätsanstiegs verringert wird.

In den Veröffentlichungen von Seeliger und Lindow sowie Seeliger und Okubo[1]), die uns für unsere Versuche wesentliche Dienste geleistet haben, wenn sie sich auch im wesentlichen einer photographischen Methode bedienten, ist bereits auf die Tiefenunschärfe, wenn auch sehr kurz, hingewiesen.

Da sich die Tiefenunschärfe beliebig dadurch verringern läßt, daß die Tiefe der Glimmentladung verringert wird, gleichzeitig aber ihre Helligkeit entsprechend abnimmt, läuft die Entscheidung auf ein Kompromiß zwischen möglichst geringer Tiefenunschärfe und möglichst großer Helligkeit hinaus.

Die in Fig. 4, 6 und 7 wiedergegebenen außerordentlich schroffen Intensitätsanstiege zeigen, daß die Tiefenunschärfe bei der gewählten Anordnung gering war.

Der zu den Versuchen benutzte Wasserstoff wurde elektrolytisch entwickelt, perlte durch 98%ige Schwefelsäure und stand dann vor dem Gebrauch längere Zeit in einem Vorratsgefäß über P_2O_5. Er gelangte also in hochgradig trockenem Zustand in den Rezipienten. Daß er sich trotzdem im Rezipienten wie feuchter Wasserstoff verhält, rührt daher, daß erstens die Gefäßwände nicht ausgeheizt werden konnten und zweitens

[1]) R. Seeliger u. W. Lindow, Phys. ZS. **26**, 393, 1925; **25**, 337, 1924.

nach den Untersuchungen von Blodgett und Langmuir[1]) der durch eine Entladung aktiv gewordene Wasserstoff aus Glas Sauerstoff frei macht und sich mit ihm zu Wasser verbindet.

Untersucht wurde der Intensitätsverlauf folgender Linien:

1. von Wasserstoff H_α und die hellsten Linien des Viellinienspektrums im Orange, also etwa die stärksten Linien zwischen 6100 und 6200, im folgenden kurz mit „Viellinien" bezeichnet, die im wesentlichen gleich hell waren;

2. vom Quecksilber die beiden gelben Linien 5770 und 5790, die grüne 5461, die blaue 4358.

I. Die Linien im gewöhnlichen Wasserstoff. $i = 20$ mA; $p = 1{,}83$ Tor. Fig. 3 gibt den Verlauf der Intensität der verschiedenen Linien. Das Bild

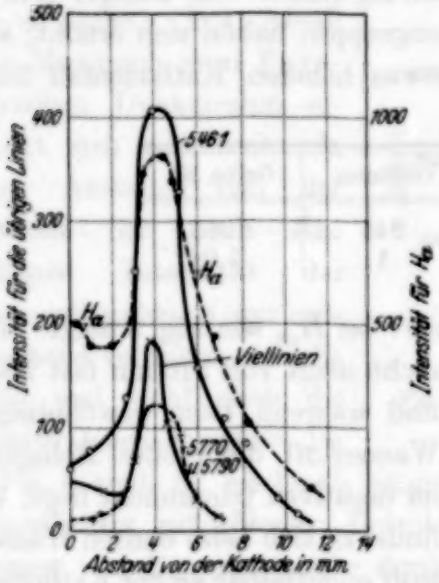


Fig. 3. Gewöhnlicher Wasserstoff. $i = 20$ mA; $p = 1{,}83$ Tor; $u = 303$ Volt.

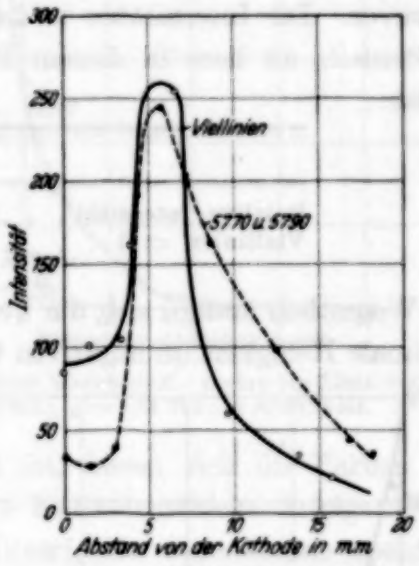


Fig. 4. Buntèr Wasserstoff. $i = 20$ mA; $p = 1{,}83$ Tor; $u = 330$ Volt.

läßt für alle Linien einen Dunkelraum von reichlich 3 mm, an seiner Grenze einen schroffen Anstieg der Intensität zum negativen Glimmlicht, das nicht ganz 3 mm breit ist, und jenseits einen nicht ganz so schroffen Abfall erkennen.

Die maximalen Intensitäten im Glimmlicht sind:

	H_α	Viellinien	Gelbe Hg	Grüne Hg
Relative Intensität	910	184	121	410
Viellinien = 1 gesetzt . .	4,95	1	0,66	2,23

[1]) Katherine B. Blodgett u. Irving Langmuir, Phys. Rev. **40**, 78, 1932.

Sie liegen also, von H_α abgesehen, zwischen 400 und 120. Das heißt, die Quecksilberlinien heben sich aus der Menge der Viellinien in ihrer Intensität kaum heraus, das ganze Spektrum gibt ein einheitliches Bild. Die Farbe des Glimmlichtes wird durch die Intensitätsverhältnisse der zahlreichen Viellinien bestimmt, die infolge ihrer großen Menge die Beiträge der Quecksilberlinien vollkommen zurücktreten lassen. Sie ist ein unbestimmtes bleiches Weiß.

II. Die Linien des bunten Wasserstoffs bei gleichem Druck und Strom wie bei I. Fig. 4 gibt zunächst die Viellinien und die gelbe Quecksilberlinie für bunten Wasserstoff mit größerem Ordinatenmaßstab. Es zeigt sich, daß der Dunkelraum breiter geworden ist. Seine Dicke ist von 3,2 auf 4 mm gestiegen. Ferner ist der Abfall zum Faradayschen Dunkelraum hin ganz besonders bei den gelben Hg-Linien viel weniger schroff als zuvor. Die Intensitäten beider Liniengruppen haben sich erhöht, was größtenteils an dem in diesem Falle etwas höheren Kathodenfall liegt. Es ist:

	Viellinien	Gelbe Hg
Relative Intensität	245	255
Viellinien = 1	1	1,04

Wesentlich ändern sich die Verhältnisse bei H_α, wie Fig. 5 zeigt. Die maximale Helligkeit im negativen Glimmlicht steigt von 910 auf fast 2000, und während beim gewöhnlichen Wasserstoff die größte Helligkeit im negativen Glimmlicht liegt, befindet sie sich beim bunten Wasserstoff unmittelbar an der Kathodenoberfläche. Hier ist sie von 500 im gewöhnlichen Wasserstoff auf 3800, also den mehr als siebenfachen Wert gestiegen.

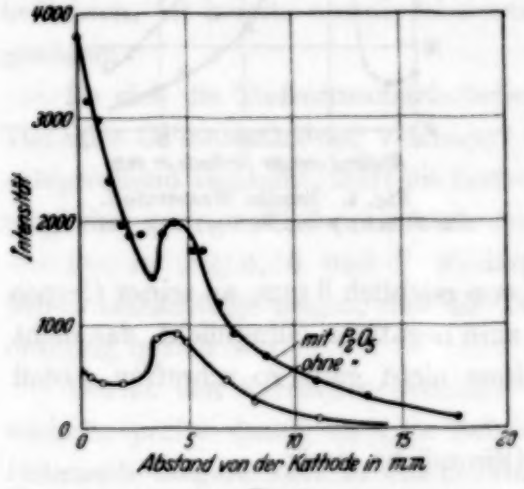


Fig. 5.
H_α in gewöhnlichem und buntem Wasserstoff. $i = 20$ mA; $p = 1{,}83$ Tor; $u_{gew} = 303$ Volt; $u_{bunt} = 330$ Volt.

Infolge dieser weitgehend gesteigerten Intensität bestimmt jetzt H_α die Farbe der ersten Kathodenschicht des Dunkelraumes und des an den Dunkelraum angrenzenden ersten Teiles des Glimmlichtes, die alle in einem wundervollen, durch die Intensitätsverteilung der übrigen Linien modifizierten tiefen Rot leuchten.

Während wir im gewöhnlichen Wasserstoff in der ersten Kathodenschicht und im Dunkelraum im wesentlichen Elektronenanregungsleuchten vor uns haben, ist offenbar der starke Anstieg der Intensität von H_α von der Stelle geringer Helligkeit im Dunkelraum zur Kathode hin auf die zunehmende Anregung durch Protonenstoß zurückzuführen.

Es ist hieraus wohl zu schließen, daß im bunten Wasserstoff die positiven Ionen im Fallraum im wesentlichen Protonen, im gewöhnlichen Wasserstoff dagegen Molekülionen H_2^+ sind.

Ganz extrem werden aber die Verhältnisse bei den Linien des Hg-Tripletts, wie Fig. 6 für die Linie 5461 zeigt. Hier verlagert sich das Maximum der Intensität von etwa 4,2 auf 7,6 cm Kathodenabstand und steigt dabei von 410 auf 19800, also das 48-fache. Der Abfall vom Maximum zum Faradayschen Dunkelraum erstreckt sich sehr weit. In 5 cm Abstand von der Kathode ist noch eine meßbare Intensität der Linie vorhanden. Ganz entsprechend verhalten sich die blaue und wohl auch die violette Quecksilberlinie. Da in Fig. 6 auch H_α nochmals eingetragen ist, lassen sich die Farben des Glimmlichtes gut ablesen: tiefrote erste Kathodenschicht infolge Überwiegens von H_α; nicht sehr dunkler Hittorf, im wesentlichen ebenfalls rot; dann Einsetzen des negativen Glimmlichtes mit roter Zone in etwa 3,7 cm Abstand durch den Anstieg von H_α von der Breite a; Umschlag dieser Zone in außerordentlich helles Blaugrün durch schroffen Anstieg der grünen Hg-Linie in etwa 5,4 cm Abstand.

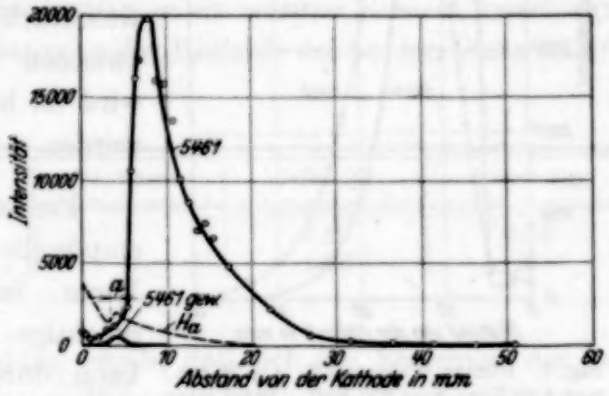


Fig. 6. Bunter Wasserstoff. Grüne Hg-Linie 5461.
$i = 20$ mA; $p = 1{,}83$ Tor; $u = 330$ Volt.

Die blaue Hg-Linie ließ sich mit der Spaltbreite, mit der die sämtlichen bisherigen Messungen angestellt waren, nicht messen, da das Vergleichskontinuum viel zu lichtschwach war. Es wurde deshalb eine besondere Meßreihe für die grüne und blaue Hg-Linie bei wesentlich größerer Spaltbreite aufgenommen. Fig. 7 enthält das Ergebnis. Sie zeigt, daß der Typus beider Linien der gleiche ist. Die blaue Linie erreicht jedoch ihr Maximum in etwas größerer Entfernung von der Kathode. Das drückt sich auch in der Farbe des Glimmlichtes aus. Neben dem roten Saum des Glimm-

lichtes ist der Farbton der leuchtend blauen Zone ausgesprochen grünlich und geht allmählich mit zunehmendem Abstand mehr und mehr in Blau über. Der Unterschied zwischen den beiden Kurven im Dunkelraum dürfte durch die unsichere Messung bei den hier schon sehr geringen Intensitäten der blauen Linie hervorgerufen sein. Zu den Intensitätskurven der grünen und blauen Linien der Fig. 6 und 7 ist noch zu bemerken, daß sie extrem sind, wie sie eben erhalten werden, wenn der Dampfdruck des Quecksilbers gleich dem Sättigungsdruck bei Zimmertemperatur ist. Sind nur Spuren von Quecksilberdampf in den Rezipienten gedrungen, so sind die Intensitäten wesentlich geringer. Der Zusammenhang zwischen Dampfdruck und Intensität wird im letzten Teil der Arbeit gegeben werden.

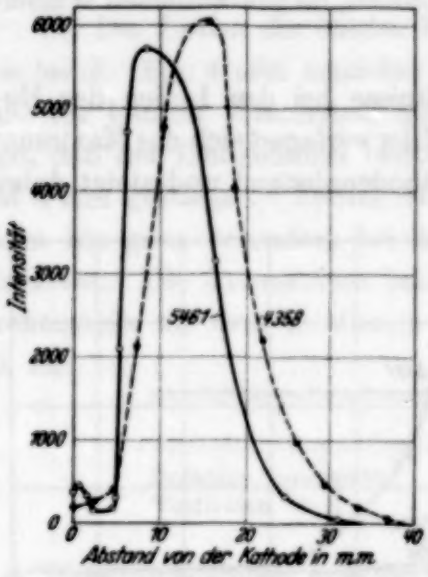


Fig. 7. Bunter Wasserstoff. $i = 20$ mA; $p = 1{,}83$ Tor; $u = 330$ Volt. Die Linien 5461 und 4358 bei größerer Spaltbreite.

Ferner sind die Intensitäten höchst empfindlich gegen Verunreinigungen. Wenn bereits die schöne, farbenprächtige Entladung vorhanden ist, so kann durch nochmaliges Spülen und Einlassen neuen Wasserstoffs die Intensität unter Umständen noch wesentlich vergrößert werden. Besonders gilt das auch für H_α. Das beste Kennzeichen für hochgradige Reinheit ist geradezu die schmale, rote Glimmzone zwischen dem Hittorf und dem blauen Glimmlicht. Selbst wenn das typische blaue Leuchten schon gut ausgebildet ist, ist sie noch weißlich, solange nicht die letzten Spuren von Verunreinigungen entfernt sind. Erst dann wird sie tiefrot.

III. Die Linien in der Anodenglimmhaut. Zur Beobachtung der Anodenglimmhaut wurde die Kathode zur Anode gemacht. Bei dem stets angewandten Druck von 1,83 Tor ist die Dicke der Anodenglimmhaut so gering, daß nur auf die hellste Stelle ihrer Linien eingestellt werden konnte. Um genügende Helligkeit zu bekommen, wurde die Stromstärke auf 100 mA gesteigert. Von H_α war weder im gewöhnlichen noch im bunten Wasserstoff an der Anode eine Spur zu bemerken. Atomarer Wasserstoff kommt an ihr also nicht vor. Über die Helligkeitsverhältnisse gibt die folgende Tabelle Auskunft.

	Viellinien	Gelbe Hg	Grüne Hg
I. Gewöhnlicher Wasserstoff . .	78	108	1190
	1	1,39	15,3
II. Bunter Wasserstoff	613	1727	333
	1	2,82	0,54

Während also im gewöhnlichen Wasserstoff die grüne Linie bei weitem die hellste ist, ist sie im bunten bei weitem die schwächste. An ihre Stelle ist die gelbe getreten, und gleichzeitig haben die Viellinien sehr stark zugenommen, und zwar, wie die nähere Prüfung ergab, besonders die roten. Die Folge davon ist, daß die weißliche Farbe der Anodenglimmhaut des gewöhnlichen Wasserstoffs beim bunten in ein warmes Rosarot umschlägt. Der Vergleich mit den Intensitäten an der Kathode des bunten Wasserstoffs ergibt:

	Viellinien	Gelbe Hg	Grüne Hg
Anode	1	2,82	0,54
Negatives Glimmlicht	1	1,02	81

Eine vorläufige Beobachtung ergab, daß sich die Schichten der geschichteten Entladung in buntem Wasserstoff wie die Anodenglimmhaut verhalten. Die grüne Quecksilberlinie tritt zurück. Die gelbe ist stärker ausgeprägt als die Viellinien. Es liegen also in den Schichten und an der Anode völlig andere Verhältnisse vor als an der Kathode.

IV. Der Zusammenhang zwischen Intensität der grünen Quecksilberlinie im Glimmlicht und dem Dampfdruck des Quecksilbers. Der bereits in der Einleitung kurz besprochene Versuch, den Quecksilberdampfdruck durch Kühlung eines in den Rezipienten eingesetzten Rohres mit flüssiger Luft zu beseitigen, wurde in folgender Weise ausgebaut: Die Schale mit dem Quecksilber wurde aus dem Rezipienten entfernt. Die infolge der längeren Benutzung an den Gefäßwänden vorhandenen (nicht sichtbaren) Quecksilberspuren genügten. Als Kathode diente ein dicht unter dem Kühlrohr befindlicher Eisenklotz von 8 cm Durchmesser. Eingestellt wurde stets auf die hellste Stelle der grünen Linie im negativen Glimmlicht. Der Druck war 1,83 Tor, die Stromstärke 20 mA. Die scharfe Kühlung mitten im Rezipienten führte zu unvermeidlichen Dichteänderungen vor der Kathode, die den Kathodenfall etwas änderten.

Wie schon erwähnt, verschwand nach dem Einfüllen flüssiger Luft in das Kühlrohr jede Spur der Hg-Linien. Weiter wurde eingestellt auf die Temperaturen:

1. — 116,4° C dadurch, daß Äthyläther in der flüssigen Luft zum Gefrieren gebracht wurde. Einige Zeit, nachdem die flüssige Luft verdampft war, begann der Äther zu schmelzen. Der Schmelzbrei ergab genügend lange Zeit konstante Temperatur, um messen zu können.

2. Nachdem der Äther geschmolzen war, wurde feste Kohlensäure eingefüllt und gut gerührt. Sobald sie zu gasen begann, war die Temperatur — 78,5 erreicht.

3. Während die Reste der Kohlensäure noch entwichen, wurde eine Stange gefrorenes Quecksilber in den Äthyläther gesenkt. Während das Hg schmolz, war die Temperatur — 38,9° C.

4. Zwischen — 10° und Zimmertemperatur stieg die jetzt mit einem empfindlichen Thermometer gemessene Temperatur so langsam an, daß die optischen Messungen durchgeführt werden konnten. Die zu den Temperaturen gehörenden Quecksilberdampfdrucke sind dem zweiten Ergänzungsband von Landolt-Börnstein entnommen. Zwei Versuchsreihen wurden gemittelt. So ergab sich folgendes:

Temperatur °C	Quecksilberdampfdruck Tor	Intensität der grünen Linie	Temperatur °C	Quecksilberdampfdruck Tor	Intensität der grünen Linie
— 193	?	0	— 14,5	$4{,}5 \cdot 10^{-5}$	3 250
— 116,3	$3{,}0 \cdot 10^{-13}$	70	— 1,6	$1{,}75 \cdot 10^{-4}$	5 410
— 78,5	$3{,}3 \cdot 10^{-9}$	91	+ 8,7	$5{,}0 \cdot 10^{-4}$	8 680
— 38,9	$2{,}1 \cdot 10^{-6}$	910	+ 21	$1{,}42 \cdot 10^{-3}$	18 400

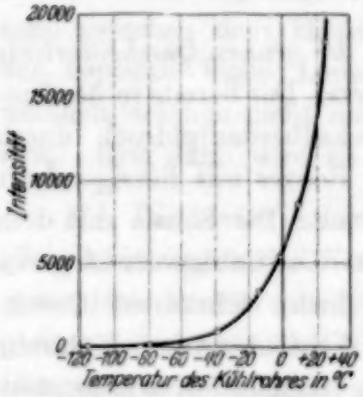


Fig. 8. Bunter Wasserstoff. $i = 20$ mA; $p = 1{,}83$ Tor; $u = 330$ Volt. Intensität der Linie 5461 in Abhängigkeit vom Quecksilberdampfdruck, dargestellt durch die entsprechende Temperatur.

Fig. 8 enthält die Ergebnisse der Tabelle in Kurvenform.

Die Versuche sollen keine Präzisionsmessungen sein. Zweifellos waren ein bis einige Grade Temperaturdifferenz zwischen der mit dem Wasserstoff in Berührung befindlichen Oberfläche des Kühlrohres und der inneren Kühlflüssigkeit. Die Versuche sagen aber auch so schon genug. Bei 10^{-12} Tor Quecksilber in 1,83 Tor Wasserstoff ist die grüne Linie bereits deutlich sichtbar, und bei $2 \cdot 10^{-6}$ Tor ist sie bereits wesentlich heller als die Viellinien und doppelt so hell als bei dem fast 700fachen Dampfdruck,

nämlich dem Sättigungsdampfdruck bei Zimmertemperatur von $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ Tor in gewöhnlichem Wasserstoff. In der Tat eine ungeheuerliche Empfindlichkeit!

Zwischen 10^{-6} und 10^{-3} Tor scheint die Intensität annähernd der Wurzel des Dampfdruckes proportional zu sein.

In der erwähnten ersten Untersuchung war angegeben worden, daß bei Gegenwart von P_2O_5 Spuren von Stickstoff das Entstehen der bunten Entladungsform verhindern. Das findet seine Erklärung in einer Beobachtung von E. Lau und O. Reichenheim[1]), wonach in sehr trockenem Stickstoff die Quecksilberlinien nur schwer zu erhalten sind, weil der dann höchst aktive Stickstoff das Quecksilber sofort in Nitrid verwandelt, das sich niederschlägt. Auf die große Aktivität des hochgradig trockenen Stickstoffs haben wir ebenfalls bereits hingewiesen[2]).

Endlich erklärt sich die Tatsache, daß die bunte Entladungsform beim Trocknen des Rezipienten mit Hilfe verdampften Kaliums nicht auftrat, einfach dadurch, daß dieses das Quecksilber weitgehend bindet.

Orientierende Versuche ergaben, daß ganz ähnliche Erscheinungen wie die hier beschriebenen in Neon, Argon und sogar Sauerstoff vorliegen.

Es besteht die Absicht, zunächst diese und verwandte Erscheinungen zu untersuchen und erst dann ihre Deutung zu diskutieren.

---

[1]) E. Lau u. O. Reichenheim, Ann. d. Phys. **12**, 52, 1932.
[2]) A. Güntherschulze u. F. Keller, l. c.

Der hydrodynamische Widerstand von Zylindern.

Von **K. Vogt** und **A. Becker** in Heidelberg.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 11. April 1933.)

Es wird der hydrodynamische Widerstand von Zylindern durch Beobachtung der Fallgeschwindigkeit in Wasser untersucht und ein Vergleich der Ergebnisse mit der bisherigen Kenntnis durchgeführt. Die gewonnene Erfahrung zeigt, daß die gewählte Methode es ermöglichen wird, mit guter Sicherheit zu sehr kleinen Reynoldsschen Zahlen vorzudringen, wenn an Stelle des Wassers eine Flüssigkeit größerer kinematischer Zähigkeit benutzt wird.

Während die Kenntnis des hydrodynamischen Widerstandes von *Kugeln* durch zahlreiche Untersuchungen sehr weitgehend gefördert ist, sind die entsprechenden Verhältnisse bei *Kreiszylindern* zurzeit verhältnismäßig viel weniger sichergestellt[1]). Kaum bekannt ist insbesondere der Widerstand im Bereich der kleinen Reynoldsschen Zahlen unterhalb etwa 10, und der Anschluß der Erfahrung an die auf kleinste Reynoldssche Zahlen ($R < 1$) beschränkten Aussagen der Theorie steht noch völlig aus. Dieser Mangel ist uns in praktischer Hinsicht besonders fühlbar geworden bei dem Versuch, den Zylinderwiderstand in Flammen zur Ermittlung der inneren Reibung derselben heranzuziehen[2]).

Dies führte uns dazu, neue Messungen des Zylinderwiderstandes unter Bedingungen durchzuführen, welche eine Prüfung bzw. Erweiterung der vorhandenen Kenntnis insbesondere im Gebiet kleiner Reynoldsscher Zahlen ermöglichen sollten.

Die gewählte *Methode* schließt sich an eine wiederholt auf Kugeln angewandte an. Beobachtet wird die konstante Fallgeschwindigkeit der Zylinder in Wasser, die sich dann einstellt, wenn der hydrodynamische Widerstand die in der Flüssigkeit wirksame Schwerkraft gerade kompensiert. Die Größe des zur betreffenden Geschwindigkeit gehörigen Widerstandes ist dann also identisch mit dem Gewicht des in der Flüssigkeit untergetaucht ruhenden Fallkörpers.

Ein Nachteil erwächst dieser Methode aus der Notwendigkeit, die Zylinder während ihrer Fallbewegung in horizontaler Lage zu erhalten. Denn dies verlangt ihre Verbindung mit einem Tragkörper, der an der Bewegung teilnimmt und sie in getrennt zu ermittelnder Weise beeinflußt. Der gesuchte Zylinderwiderstand ergibt sich infolgedessen erst aus der

---

[1]) Siehe z. B. Handb. d. Experimentalphys. **4** [2], 312ff., 1932.

[2]) A. Becker u. K. Vogt, Ann. d. Phys. **14**, 241, 1932.

Differenz beobachteter Einzelwerte, an deren Genauigkeit höhere Anforderungen zu stellen sind.

Die wesentlichen Teile der *Versuchsanordnung* zeigt Fig. 1. Der jeweils untersuchte Zylinder hängt bifilar an einem 0,03 mm dicken Platindraht, der durch die Platinöse O_2 des Tragkörpers gezogen ist. Der letztere besteht aus einer dünnwandigen Glaskugel K von 1 bis 2 cm Durchmesser, die oben durch einen etwa 2 mm dicken Gummistöpsel G verschlossen ist.

Der Fallraum wird begrenzt von einem mit ebenen Wänden versehenen großen Glastrog mit quadratischem Querschnitt von 32,5 × 32,5 cm² und 82 cm Höhe, der mit filtriertem Leitungswasser gefüllt ist, dem zur Erhöhung der Haltbarkeit einige Tropfen Silberchlorid zugesetzt sind. Zur Temperaturmessung sind an mehreren Stellen empfindliche Thermometer eingehängt. Über dem Glastrog ist eine hochempfindliche Torsionswaage von Hartmann und Braun aufgestellt, an welche der Fallkörper unter Zuhilfenahme eines in die Öse O_1 eingreifenden Wollastondrahtes von 0,007 mm Dicke angehängt werden kann. Außerdem ist über dem Trog eine elektromagnetisch betätigbare Greiferanordnung angebracht, die es ermöglicht, den Fallkörper in beliebiger Höhe festzuhalten und freizulassen.

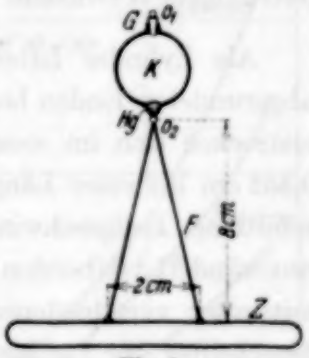


Fig. 1.

Vor Ausführung einer Versuchsreihe wird der Wasserinhalt des Troges kräftig durchmischt und dann zur Beruhigung längere Zeit sich selbst überlassen. Dann wird der aufgehängte Zylinder in kleinem Abstand über der Wasseroberfläche mit Hilfe der Spiegelbildbeobachtung durch geeignete Verschiebung des Platinfadens F genau horizontal gestellt. Hierauf wird der ganze Fallkörper unter Wasser gebracht und mit der Torsionswaage sorgfältig gewogen. Die erreichbare Genauigkeit dieser Wägung beträgt 0,01 bis 0,02 mg. Sie ist begrenzt weniger durch noch vorhandene geringfügige Unruhe der Flüssigkeit als durch ihre Kapillarwirkung am Aufhängefaden, die sich trotz seiner sehr geringen Dicke noch bemerkbar macht. Der Fallkörper wird dann an den bereits erwähnten Greifer angehängt, mit dessen Hilfe die Fallbewegung zu beliebiger Zeit ausgelöst werden kann.

Die Beobachtung dieser Bewegung erfolgt mittels Kathetometers in der Weise, daß dessen Fernrohr fortlaufend dem fallenden Körper nachgeführt wird, während eine am Fernrohr befestigte und daher mitbewegte

Funkenstrecke, die durch ein elektrisches Sekundenpendel betätigt wird, auf einem vertikal und also parallel zur Kathetometerskale aufgespannten Morseband Zeitmarken aufzeichnet. Man erhält so nach dem Versuch durch Ausmessen der Entfernungen dieser Marken die Einzelwege, die der fallende Körper jeweils in der Zeit 1 sec zurückgelegt hat und die daher das Maß der gesuchten Geschwindigkeit sind. Ist auf solche Weise die zur Erreichung einer konstanten Fallgeschwindigkeit in den verschiedenen Versuchsfällen erforderliche Anlaufstrecke bestimmt, so kann die Messung dahin vereinfacht werden, daß man lediglich die Zeitdifferenz feststellt, welche zum Durchfallen einer größeren, durch zwei vertikal übereinander feststehende Fernrohre definierten Strecke gehört.

Als Zylinder haben wir gut kreisrunde Glasstäbe mit halbkugelig abgerundeten Enden benutzt. Die systematisch durchgeführten Messungen erstrecken sich im wesentlichen auf die beiden Zylinderdicken 0,311 und 0,552 cm bei einer Längenvariation zwischen rund 3 und 8 cm. Um verschiedene Fallgeschwindigkeiten des gleichen, in der äußeren Gestalt unverändert bleibenden Fallkörpers zu erzielen, kann man die Tragkugel K mit einer verschiedenen, durch ihre obere Öffnung einführbaren Menge Quecksilber Hg beschicken und dann jeweils in der gleichen Weise wieder mit dem kleinen Stöpsel verschließen.

Mit welcher Sicherheit die Einzelbeobachtungen auch im Falle relativ großer Geschwindigkeiten durchführbar sind, mag aus der Mitteilung einiger unter den gleichen Bedingungen durchgeführter Meßreihen ersichtlich werden.

Zylinder: Dicke $d = 0{,}552$ cm. Länge $l_1 = 5{,}90$ cm. Gesamtgewicht in Wasser $W = 16{,}70$ mg.

1. Versuch		2. Versuch		3. Versuch	
Lage der Zeitmarken cm	Fallweg in 1 Sek. cm	Lage der Zeitmarken cm	Fallweg in 1 Sek. cm	Lage der Zeitmarken cm	Fallweg in 1 Sek. cm
62,04		56,00		67,37	
	2,38		2,63		2,45
59,66		53,37		64,92	
	2,64		2,43		2,43
57,02		50,94		62,59	
	2,53		2,57		2,56
54,49		48,37		60,03	
	2,66		2,50		2,50
51,83		45,87		57,53	
	2,46		2,69		2,45
49,37		43,18		55,08	
	2,33		2,47		2,62
47,04		40,71		52,46	
	2,49		2,47		2,42
44,55		38,24		50,04	
	2,64		2,44		2,66
41,91		35,80		47,38	
Mittel	2,516		2,525		2,511

Wenn auch das Nachführen des Fernrohrs mit einiger Ungenauigkeit behaftet ist, so ergeben sich doch recht befriedigende Mittelwerte, zu deren Bestimmung die Beobachtungen fast durchweg auf Fallwege von 40 bis 50 cm ausgedehnt werden. Es zeigt sich, daß eine Anlaufstrecke von 10 bis 15 cm im allgemeinen genügt, und auch die Nähe des Bodens macht sich in solchen Distanzen noch nicht an den Ergebnissen bemerkbar.

Die wesentlichen *Meßergebnisse* seien auszugsweise für jeweils drei Zylinderlängen durch die Fig. 2 und 3 veranschaulicht. Diese zeigen den Gang des in absolutem Maße angegebenen Gesamtwiderstandes der Fallkörper mit der Fallgeschwindigkeit innerhalb eines Geschwindigkeitsbereiches von etwa 0,2 bis 3 cm/sec.

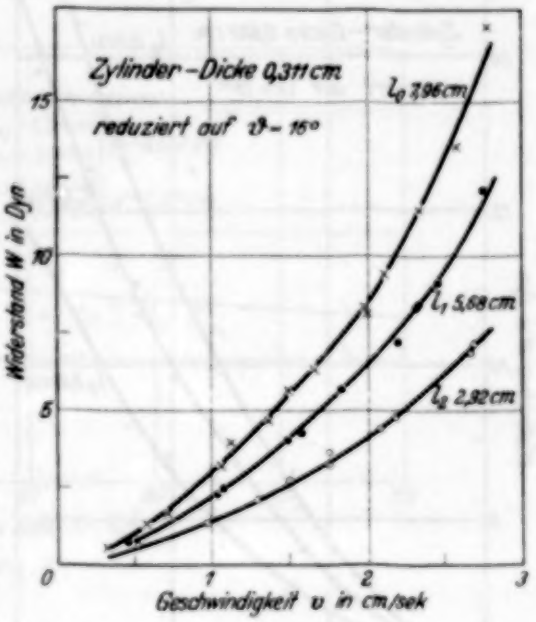


Fig. 2.

Beobachtungstemperaturen:

$l_0 = 14{,}19-15{,}70^0$, Mittel $15{,}20^0$,
$l_1 = 15{,}70-17{,}48^0$, „ $16{,}84^0$,
$l_2 = 15{,}45-16{,}73^0$, „ $15{,}93^0$.

Zu beachten ist, daß die zu den einzelnen Beobachtungsreihen gehörigen Temperaturen, als welche die Mittelwerte aus den immer nahe übereinstimmenden Ablesungen der einzelnen Thermometer genommen werden können, nicht streng die gleichen sind. Wir haben ihren Variationsbereich für die Punkte der einzelnen Kurven unter den Figuren vermerkt. Es handelt sich um Temperaturunterschiede von maximal etwa $2{,}5^0$, die nicht unberücksichtigt bleiben können, da eine Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung des Wassers von rund 3 v. H. für 1^0 vorhanden ist. Eine strenge Reduktion der Meßpunkte auf gleiche Temperatur wird nun dadurch erschwert, daß sich der beobachtete Gesamtwiderstand in nicht genau bekannten Teilen aus Zylinder- und Kugelwiderstand zusammensetzt. Man überrechnet aber leicht, daß der Anteil der Kugel am Gesamtwiderstand selbst im ungünstigsten Fall kaum 15 v. H. beträgt, so daß es für die Reduktion mit genügender Annäherung zulässig erscheint, mit den dem Zylinder allein entsprechenden Widerstandsformeln zu rechnen. Man findet auf diesem Wege, daß die jeweils einer festgehaltenen Geschwindigkeit zuzuordnende relative Widerstandsänderung $\Delta W/W$, welche der relativen Änderung der kinema-

tischen Zähigkeit $\Delta\nu/\nu$ bzw. der inneren Reibung zugehört, durch die Beziehung[1])

$$\frac{\Delta W}{W} = \frac{\Delta \nu}{\nu} \frac{1}{1 + \frac{b}{2a} \cdot R}$$

darstellbar ist, worin R die Reynoldssche Zahl ist und für den Quotienten $b/2a$ im gegenwärtigen Fall die Konstante 0,117 oder rund 0,1 gesetzt werden kann. Die in den Fig. 2 und 3 eingetragenen Widerstandswerte stellen die in solcher Weise auf die feste Temperatur von 16° (η für Wasser = 0,01110) umgerechneten Beobachtungswerte dar.

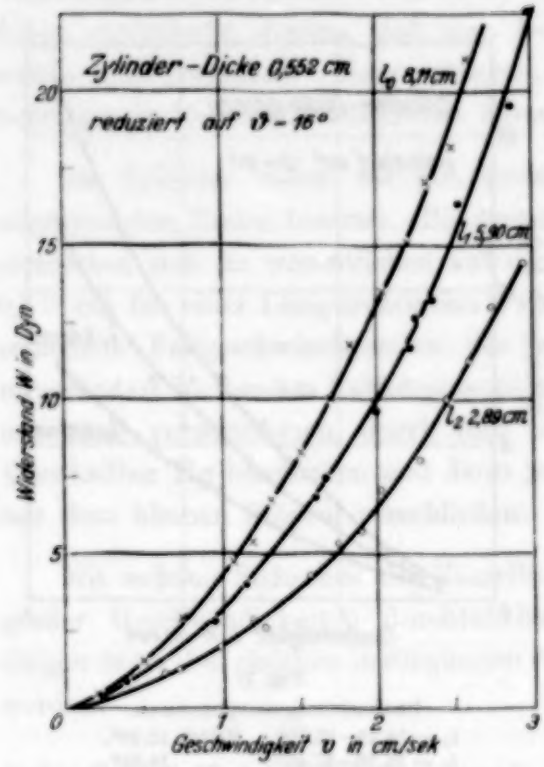


Fig. 3.

Beobachtungstemperaturen:

l_0 = 15,00–15,71°, Mittel 15,46°,
l_1 = 15,70–17,47°, „ 16,81°,
l_2 = 15,27–16,62°, „ 15,92°.

Man sieht, daß die Meßergebnisse durch befriedigend gesicherte Kurven wiedergegeben werden. Um aus ihnen den gesuchten Zylinderwiderstand zu entnehmen, setzen wir voraus, daß die Differenz der zur gleichen Geschwindigkeit gehörigen Ordinaten zweier derselben Zylinderdicke entsprechenden Kurven den von der Längenbegrenzung ungestörten Widerstand eines Zylinders von einer durch die Differenz der l-Werte gegebenen Länge liefert. Es ist damit gleichzeitig vorausgesetzt, daß die dem freien Zylinder eigenen Strömungsverhältnisse durch seine Verbindung weder mit dem Aufhängedraht noch mit der Tragkugel merklich gestört werden und daß der Einfluß der Zylinderenden auf den Widerstand der Längeneinheit sich nicht auf Längen erstreckt, die die kleinste der zum Vergleich herangezogenen Zylinderlänge (3 cm) merklich überschreiten. Vielleicht wäre es nützlich gewesen, diese Voraussetzungen durch größere Variation der geometrischen Verhältnisse unserer Anordnung systematischer zu prüfen.

[1]) Vgl. A. Becker u. K. Vogt, Ann. d. Phys. **14**, 244, 1932.

Wir glauben aber, daß sie ohnedies in der festgestellten Tatsache eine Stütze finden, daß die Kombination der Längen $l_0 l_2$ und $l_0 l_1$ und ebenso die aus den beiden verschiedenen Zylinderdicken herleitbaren Schlüsse zu keinerlei ersichtlichen Unstimmigkeiten führen.

Setzt man, wie üblich, $W = \psi \cdot \delta \cdot r \cdot v^2 \cdot l$, worin δ das spezifische Gewicht des Mediums und r, v und l die bekannten, auf den Zylinder sich beziehenden Größen sind, so bleibt als Aufgabe der empirischen Widerstandsbestimmung die Ermittlung der „Widerstandszahl" ψ als Funktion der Reynoldsschen Zahl $R = v \cdot d/\nu$, worin d die Zylinderdicke ist. Die ent-

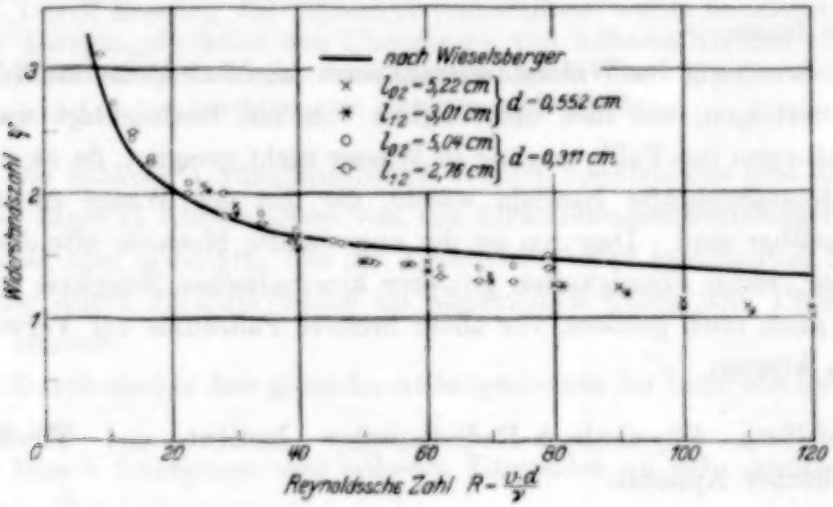


Fig. 4.

sprechende Auswertung der verzeichneten Kurven der Fig. 2 und 3 führt zu dem in Fig. 4 wiedergegebenen Zusammenhang. Während im Bereich der kleinsten R-Werte nur der dünnere, im Bereich der größten R-Werte nur der dickere Zylinder Beiträge liefert, sind zwischen $R = 25$ und 80 beide Zylinder beteiligt. Zum Vergleich zeigt die ausgezogene Kurve denjenigen Gang der ψ-Werte, den bisher Wieselsberger[1]) aus Widerstandsmessungen an Zylindern im Luftstrom hergeleitet hat. Die Übereinstimmung ist für kleinere R-Werte recht befriedigend. Dies zeigt, daß die Folgerungen, welche wir in der früheren Arbeit hinsichtlich der inneren Reibung in Flammen mit Benutzung der Wieselsbergerschen Kurve aus Auftriebsmessungen gezogen haben, auch durch die neuen Beobachtungen quantitativ gestützt werden. Nach größeren R-Werten hin unterschreiten unsere ψ-Werte die Kurve in wachsendem Maße und deuten also einen stärkeren Abfall mit zunehmendem R an. Es ist nicht ersichtlich, daß diese Abweichung

[1]) C. Wieselsberger, Phys. ZS. **22**, 321, 1921; **23**, 219, 1922.

Folge irgendeiner Störungsquelle unserer Versuche sein könnte, und insbesondere würde sie auch nicht durch eine etwaige unzureichende Breitenausdehnung unseres Flüssigkeitsraumes erklärbar sein. Daß die im allgemeinen angedeutete Zunahme der ψ-Werte mit wachsender Zylinderlänge darauf hinweisen könnte, daß auch durch Differenzbildung der Einfluß der Begrenztheit der Zylinderlänge auf den Widerstand unter den Bedingungen unserer Versuche nicht restlos beseitigt wird, ist uns wenig wahrscheinlich, da die Abweichungen zu wenig regelmäßig sind, um nicht durch Versuchsungenauigkeiten deutbar zu sein; auch würde eine entsprechende Korrektur unserer Kurven kaum in der Richtung einer Vergrößerung der ψ-Werte liegen.

Um den Gang der Widerstandszahl nach erheblich kleineren R-Werten hin zu verfolgen, wie dies ursprünglich von uns beabsichtigt war, sind Beobachtungen der Fallbewegung in Wasser nicht geeignet, da es sich hier um Widerstandskräfte handeln würde, die mit der Waage nicht mehr sicher meßbar sind. Dagegen ist die angewandte Methode offenbar dann brauchbar, wenn Flüssigkeiten größerer kinematischer Zähigkeit und womöglich auch noch größere, vor allem breitere Fallräume zur Verwendung kommen können.

Heidelberg, Physikalisch-Radiologisches Institut und Theoretisch-Physikalischer Apparat.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Reichs-Universität Utrecht.)

Die Anregungsfunktion der Quecksilberresonanzlinie 2537.

Von **L. S. Ornstein, H. Lindeman** und **J. Oldeman** in Utrecht.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 10. April 1933.)

Es wurde die Anregungsfunktion der Quecksilberresonanzlinie $\lambda = 2537$ gemessen. Durch Messung von Intensitätsverhältnissen wurde bestimmt, welcher Teil der Anregungsfunktion den Übergängen von höheren Niveaus entspricht. Bei größeren Elektronengeschwindigkeiten spielt das Wiedervereinigungsleuchten eine überwiegende Rolle.

1. Die optische[1]) Anregungsfunktion einer Spektrallinie gibt die Intensität der Linie in Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit. Man muß dabei aber bedenken, daß die Aussendung einer bestimmten Linie bei Anregung durch Elektronenstoß im allgemeinen durch drei Prozesse zustande kommt:

a) Durch direkte Anregung des Anfangsniveaus der Linie von niedrigeren Niveaus aus.

b) Durch Übergänge von höheren Zuständen zu dem Anfangsniveau der Linie (Kaskadensprünge).

c) Durch Ionisierung und darauf folgende Wiedervereinigung eines Elektrons mit dem Ion.

Ziel unserer Versuche war festzustellen, welcher Anteil den drei genannten Prozessen in der Anregungskurve zukommt. Als Objekt wurde die Resonanzlinie des Quecksilbers $\lambda = 2537$ gewählt. Sie entspricht dem Übergang $1\,^1S_0 - 2\,^3P_1$, und ihre Anregungsfunktion hat, wie schon aus Messungen von White, Crozier, Bricout, Hanle und Ostensen[2]) hervorgeht, ein ausgeprägtes Maximum, so daß Übergänge von höheren Niveaus aus sich leichter bemerkbar machen als bei einer flach verlaufenden Kurve. Die Linien, die von höheren Zuständen auf das Anfangsniveau $2\,^3P_1$ von $\lambda = 2537$ geraten, sind: $\lambda = 3131$ $(2\,^3P_1 - 3\,^3D_1, 2\,^3P_1 - 3\,^1D_2)$, $\lambda = 3125$ $(2\,^3P_1 - 3\,^3D_2)$, $\lambda = 4078$ $(2\,^3P_1 - 2\,^1S_0)$ und $\lambda = 4358$

[1]) Siehe hierzu: L. S. Ornstein u. H. Lindeman, ZS. f. Phys. **80**, 525, 1933. vgl. auch W. Schaffernicht, ebenda **62**, 128, 1930.

[2]) D. R. White, Phys. Rev. **28**, 1124, 1926; W. D. Crozier, ebenda **31**, 800, 1928; P. Bricout, Journ. de phys. et le Radium **9**, 88, 1928; W. Hanle, ZS. f. Phys. **54**, 848, 1929; F. C. Ostensen, Phys. Rev. **34**, 1352, 1929.

($2\,^3P_1 - 2\,^3S_1$). Es wurde also erst die Anregungsfunktion von $\lambda = 2537$ gemessen, dann wurden die Intensitätsverhältnisse von $\lambda = 3131$, 3125, 4078 und 4358 zu $\lambda = 2537$ bestimmt und die Anregungskurve der letztgenannten Linie für die betreffenden Kaskadensprünge korrigiert. Wir haben dabei für die vier erstgenannten Linien die Anregungskurven, die von Schaffernicht[1]) gemessen worden sind, benutzt. Unter 4. kommen wir hierauf zurück.

2. Experimentelle Anordnung. Fig. 1 zeigt das benutzte Anregungsrohr. Die Oxydkathode K emittiert die Elektronen, die zwischen K und der zylinderförmigen Nickelanode A eine bestimmte Geschwindigkeit erlangen und im feldfreien Raum innerhalb A die Quecksilberatome anregen. Die spektroskopische Beobachtung erfolgte durch den Spalt S. Um das Durchgreifen des Feldes durch S möglichst zu verringern, wurde ein dünner Nickeldraht um

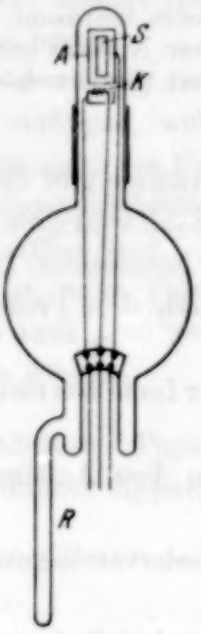


Fig. 1.

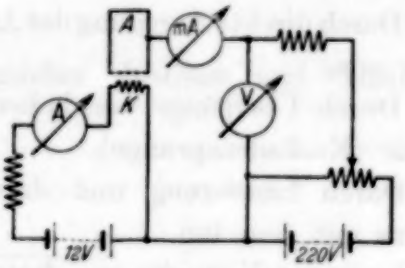


Fig. 2.

die Anode gewickelt. Glühkathode und Anode befinden sich in einem Quarzrohr, das durch ein Verbundstück von Glas zu Quarz mit einem Glasrohr vereinigt ist. Bevor das Rohr in Betrieb genommen wurde, war es erst an einer Hochvakuumapparatur evakuiert und ausgeheizt, bis keine Gase mehr freikamen. Dann wurde ein Tropfen Quecksilber in R hineindestilliert und das Rohr abgeschmolzen. Während der Messungen wurde R auf einer konstanten Temperatur gehalten, die etwas unterhalb der Zimmertemperatur lag.

Die elektrische Schaltung ist in Fig. 2 angegeben. Es wird hier der Gesamtstrom, der von der Kathode ausgeht, gemessen. Die benutzten Stromstärken lagen zwischen 0,06 und 0,6 mA.

[1]) W. Schaffernicht, ZS. f. Phys. **62**, 106, 1930.

Die Anregungsfunktion der Linie $\lambda = 2537$ und die oben genannten Intensitätsverhältnisse wurden nach der photographischen Methode bestimmt, wobei der Spalt S der Anode nahe an den Spalt eines Quarzspektrographen gestellt wurde. Bei den Messungen der Anregungsfunktion wurden Schwärzungsmarken mit einer konstant brennenden Hanau-Quarz-Quecksilberlampe aufgenommen, zur Bestimmung der Intensitätsverhältnisse wurde eine energetisch geeichte Quarzbandlampe benutzt (s. unter 4.).

Die Aufnahmen wurden mit Ilford-Iso-Zenithplates genommen, die Expositionszeiten lagen für $\lambda = 2537$ zwischen 2 und 30 Minuten, für die anderen Linien zwischen 15 Minuten und 1 Stunde.

3. Die Anregungsfunktion der Resonanzlinie. Tabelle 1 gibt die gemessenen Intensitäten bei verschiedenen Voltwerten für drei Meßreihen, als Mittelwert ist hieraus die Kurve der Fig. 3a erhalten, wobei als Abszisse

Tabelle 1.

Volt	Intensität			Volt	Intensität		
	I	II	III		I	II	III
5	4,5	4,6	9,9	20	8,6	11,9	10,6
6	16,0	19,2	18,9	30	7,7	12,0	11,9
6,5	22,5	22,5	22,5	40	7,4	13,3	11,9
7	21,5	20,4	18,9	45	—	10,9	—
8	19,0	12,5	13,1	60	8,4	10,9	—
9	13,3	9,2	7,7	70	9,6	—	—
10	9,0	8,8	7,2	75	—	11,2	—
11	7,9	8,8	7,2	80	9,8	—	14,6
12	8,5	9,2	9,3	90	10,2	13,4	—
13	10,3	9,5	9,8	100	12,0	—	—
14	8,3	9,7	9,3	130	15,0	20,4	18,9
15	8,2	10,6	10,4				

die Elektronengeschwindigkeit in Volt, als Ordinate die Intensität der Linie in willkürlichem Maßstab abgetragen ist. Druck (0,001 mm) und Stromstärke (0,2 mA) waren niedrig genug gewählt, um keinen Einfluß auf die Form der Anregungskurve zu haben. Doch war die Expositionszeit nur 2 Minuten, so daß es möglich war, viele Aufnahmen auf eine Platte zu vereinigen.

Das Einsetzen der Anregung lag bei der theoretischen Anregungsspannung, das Maximum befindet sich bei 6,5 Volt. Ein zweites Maximum liegt bei 13 Volt. Bei höheren Spannungen steigt die Intensität wieder allmählich an.

In Fig. 4 sind die bis jetzt veröffentlichten Anregungskurven der Quecksilberresonanzlinie zusammen mit der von uns gemessenen ein-

gezeichnet[1]). Die Kurven weichen beträchtlich voneinander ab. Es wäre möglich, daß die Ursache dieser Unterschiede in kleinen Raumladungseffekten, die sich bei keiner Versuchsapparatur vollkommen beseitigen lassen, gesucht werden muß. Diese Effekte sind dann für jede Apparatur verschieden.

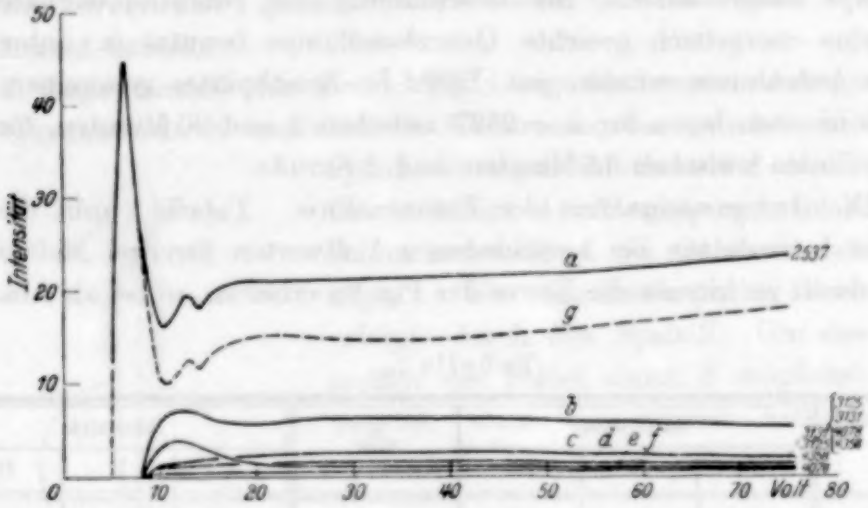


Fig. 3.

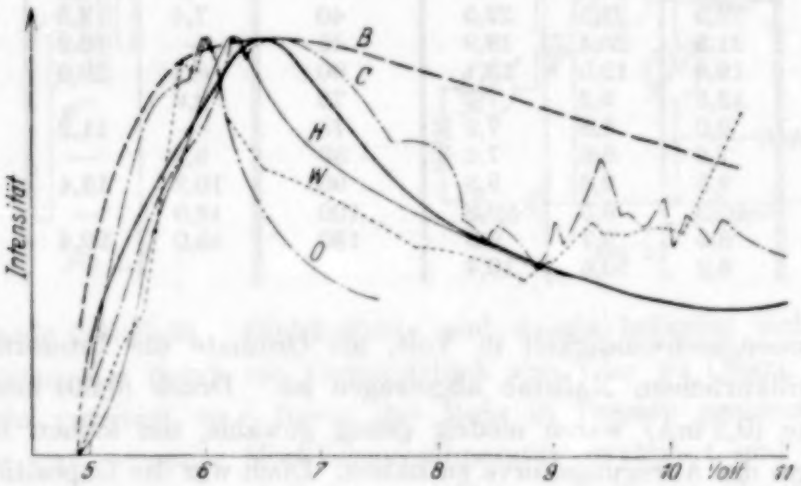


Fig. 4.
B = Bricout. *C* = Crozier. *H* = Hanle. *W* = White. *O* = Ostensen.

Die Form unserer Anregungskurve in der Nähe des Maximums stimmt ziemlich gut mit der Form der Hanleschen Kurve überein.

4. Die Intensitätsverhältnisse. Kennt man die Intensitätsverhältnisse der Linien $\lambda = 3125$, 3131, 4078 und 4358 zu $\lambda = 2537$ als Funktion der

[1]) Vgl. hierzu Fig. 4 von Ostensen, l. c. S. 1355.

Elektronengeschwindigkeit, so kann die Anregungskurve der letzteren Linie für die Kaskadensprünge der ersteren korrigiert werden. Weil die Bestimmung der Intensitätsverhältnisse für viele Spannungen eine umfangreiche Arbeit mit sich bringen würde und die Relativintensitäten der betreffenden Linien in Abhängigkeit von der Spannung schon von Schaffernicht[1]) gemessen worden sind, haben wir vorläufig einen kürzeren, zwar weniger genauen Weg eingeschlagen, der zu qualitativen Resultaten führen konnte.

Zuerst haben wir die Anregungsfunktion der Linie $\lambda = 4358$ gemessen. Sie ist die stärkste und hat nach Schaffernicht das steilste Maximum der vier genannten Linien, sie trägt also zu den Kaskadensprüngen am meisten bei. Es zeigte sich, daß die Form der Kurve ungefähr mit der von Schaffernicht gemessenen Kurve übereinstimmt, allein das Maximum liegt hier bei 11,5 Volt, bei Schaffernicht bei 10 Volt.

Weil nun die Messungen von $\lambda = 2537$ und 4358 ziemlich gut mit denen von Hanle und Schaffernicht übereinstimmen, haben wir angenommen, daß auch die Form der Anregungskurven für die anderen Linien, gemessen mit dem Rohrtypus des Halleschen Instituts, mit der von uns zu messenden Form übereinstimmt. Die Form der Anregungskurven der Linien $\lambda = 3131$, 3125 und 4078 wurde also von Schaffernicht übernommen.

Dann wurden die Intensitätsverhältnisse der Linien $\lambda = 4358$, 4078, 3131 und 3125 zu $\lambda = 2537$ bestimmt. Hierzu wurden mit einer geeichten Quarzstandardlampe bei verschiedenen Stromstärken (16, 12,4 und 7,7 Amp.) Schwärzungsmarken aufgenommen. Die Stromstärke von 16 Amp. gab geeignete Schwärzungen der photographischen Platte für $\lambda = 2537$, 12,4 Amp. für $\lambda = 3131$ und 3125 und 7,7 Amp. für $\lambda = 4358$ und 4078. Weil die Standardlampe für diese Stromstärken geeicht war, konnten die Intensitäten all dieser Linien aufeinander bezogen werden[2]).

Auf diese Weise wurden die Intensitätsverhältnisse der betreffenden Linien für zwei Voltwerte (30 und 50 Volt) bestimmt, und es zeigte sich, daß diese mit der angenommenen Form der Anregungsfunktionen nach Schaffernicht in Übereinstimmung waren. Der unter dieser Ziffer genannten Methode folgend sind in Fig. 3b, c, d und f die Anregungsfunktionen der Linien 3131, 3125, 4078 und 4358 in ihrem wahren Verhältnis zu 2537 eingezeichnet. Subtrahiert man die Summe der Ordinaten

[1]) Siehe unter 1 W. Schaffernicht, ZS. f. Phys. **62**, 106, 1930.

[2]) Vgl. L. S. Ornstein, W. J. H. Moll u. H. C. Burger, Objektive Spektralphotometrie.

der Kurven *b*, *c*, *d* und *f* für jeden Voltwert von den Ordinaten der Kurve *a*, so bekommt man die gestrichelte Kurve *g*, d. h. also die Anregungsfunktion der Resonanzlinie, korrigiert für Kaskadensprünge.

5. Wie ersichtlich, fällt die Kurve der Fig. 3g mit wachsender Geschwindigkeit der anregenden Elektronen nicht allmählich ab, sondern sie wächst wieder an. Man sollte erwarten, daß die Kurve nach Null gehe, weil für große Elektronengeschwindigkeiten die Anregungswahrscheinlichkeit eines Niveaus immer kleiner werden muß. So zeigen z. B. Massey und Mohr[1]) in ihrer Berechnung der Anregungsfunktionen von Atomen mit einem und mit zwei Elektronen, daß die Anregungswahrscheinlichkeit der Triplettzustände bei höheren Elektronengeschwindigkeiten sehr klein wird. Auch aus Bethes Formeln[2]) für die Anregungsfunktionen des atomaren Wasserstoffs folgt das Nullwerden der Anregungswahrscheinlichkeit für große Geschwindigkeiten, während die experimentellen Kurven[3]) ebenso wie hier bei der Quecksilberresonanzlinie endlich bleiben.

Das Wiederansteigen unserer Kurve 3g ist wohl nur dem Wiedervereinigungsleuchten zuzuschreiben. Denn wie unter 1. schon bemerkt, kann bei der Anregung einer Spektrallinie auch der Prozeß, in dem das Atom ionisiert wird und dann das Ion wieder sich mit einem Elektron vereinigt, wobei dies Elektron auf das Anfangsniveau der Linie kommt, eine Rolle spielen. Bei größeren Elektronengeschwindigkeiten wird die Ionisation immer größer[4]), d. h. auch der Prozeß, in dem im Falle des Quecksilbers das Ion ein Elektron einfängt, so daß es auf das Anfangsniveau der Linie $\lambda = 2537$ kommt, wird immer häufiger. Erst wenn man die Wahrscheinlichkeit des letztgenannten Prozesses im Verhältnis zu der Anregungswahrscheinlichkeit messen oder berechnen könnte, wäre die „reine" Anregungsfunktion einer Spektrallinie, korrigiert für die Nebenprozesse, zu bestimmen.

---

[1]) H. C. W. Massey u. C. B. O. Mohr, Proc. Roy. Soc. **132**, 605, 1931.
[2]) H. Bethe, Ann. d. Phys. (5) **5**. 355, 1930.
[3]) L. S. Ornstein u. H. Lindeman, ZS. f. Phys. **80**, 525, 1933.
[4]) Die Funkenlinien des Hg und des He steigen bei größeren Spannungen schnell an, ein Zeichen der zunehmenden Ionisation. Vgl. W. Elenbaas, ZS. f. Phys. **59**, 299, 1930; W. Schaffernicht, ebenda **62**, 106, 1930.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Intensitätsverhältnis von Balmer- und Paschenlinien. II.

Von **L. S. Ornstein** und **H. C. Burger** in Utrecht.

(Eingegangen am 15. April 1933.)

Unsere früheren Angaben über das Verhältnis wurden bestätigt. Eine andere Lichtquelle gibt jedoch einen abweichenden Wert.

In einer früheren Arbeit[1]) haben wir Messungen des Intensitätsverhältnisses von Balmer- und Paschenlinien veröffentlicht, wobei keine Bestätigung der Schrödinger'schen Theorie gefunden wurde. Die große Bedeutung des Resultates für die Prüfung der Theorie hat uns veranlaßt, die Messung nach einer anderen Methode zu wiederholen.

Als Lichtquelle wurde zuerst, wie bei den l. c. beschriebenen Versuchen, ein Woodsches Rohr verwendet, wobei „end-on" beobachtet wurde (Lichtquelle *a*). Später haben wir eine Art Geisslersches Rohr mit Kapillare verwendet, dessen dicke Röhrenteile lang waren, um die Rekombination durch die Elektroden zu verhindern. Um die Möglichkeit zu haben, starke Ströme zu verwenden, wurde die Kapillare mit einem Mantel umgeben, durch den zur Kühlung Luft geblasen wurde. Die Länge der Kapillare war 20 mm, der innere Durchmesser 2 mm (Lichtquelle *b*). Die Leuchtröhren *a* bzw. *b* wurden mit feuchten Wasserstoff durchströmt und mit Gleichstrom betrieben. Beide zeigten in ihrem Spektrum überwiegend die Atomlinien.

Als Spektralapparat wurde ein van Cittertscher Doppelmonochromator mit Quarzoptik benutzt. Die Lichtquelle stand unmittelbar vor dem Eintrittspalt[2]).

Hinter dem Austrittspalt wurde die Strahlung mittels eines verantimonierten Hohlspiegels auf ein Vakuumthermoelement abgebildet, in derselben Weise, wie es früher (l. c.) beschrieben ist. Die EMK des Thermoelementes wurde mittels Galvanometer und Thermorelais beobachtet. Die durchgelassene Wellenlänge wurde durch Verschieben des mittleren Monochromatorspaltes, mit Hilfe von Schraube und Motor kontinuierlich geändert. Die auftretenden Galvanometerausschläge wurden registriert.

---

[1]) L. S. Ornstein u. H. C. Burger, ZS. f. Phys. **62**, 636, 1930, zitiert als l. c.

[2]) Bei vorläufigen Messungen wurde die Lichtquelle mit Linsen auf dem Spalt abgebildet. Die chromatische Aberration gab jedoch zu großen Schwierigkeiten Anlaß.

Die Durchlässigkeit des Monochromators und die Absorption des Vakuumelementes wurden durch Eichung mittels einer Normallampe mit Linienspektren bestimmt[1]).

In vielen Fällen waren die Ausschläge klein, d. h. von derselben Größenordnung wie die unvermeidlichen Nullpunktschwankungen. Um die erwünschte Genauigkeit zu erreichen, wurde die zu messende Linie wiederholt registriert (etwa 20 mal). In jeder Registrierkurve wurde eine Wellenlängemarke aufgezeichnet. Die Kurven wurden vergrößert nachgezogen und es wurde durch Mittelwertsbildung der Ordinaten, jedesmal bei der gleichen Wellenlänge, eine mittlere Kurve konstruiert. Die schöne dreieckige Gestalt der so erhaltenen Kurve zeigt die Zuverlässigkeit dieser Methode. In solcher Weise kann man aus einer genügenden Zahl von Beobachtungen sogar das Dreieck festlegen, auch wenn durch zufällige Störungen die Stelle des Maximums nicht zu erkennen ist. Wenn der Ausschlag genügend groß ist, um die Stelle des Maximums angeben zu können, würde man durch einen systematischen Fehler einen zu großen Wert für die Intensität bekommen, wenn man die Ordinate des Maximums als Maß für die Intensität nimmt.

Die erwähnte Methode wurde zuerst auf Lichtquelle *a* angewandt. Es ergab sich, daß das Verhältnis der Linien $4 \to 2$ (H_β) und $4 \to 3$ (P_α) in einem Druckintervall von 0,2 bis 0,02 mm Hg konstant war. Das Resultat der Messungen $H_\beta/P_\alpha = 2{,}6$ war in guter Übereinstimmung mit unseren früheren Angaben (l. c.)

Auch bei der Lichtquelle *b*, wo der Druck von 0,9 bis 0,03 mm Hg und die Stromstärke von 1 bis 0,02 Amp. geändert wurde, zeigte sich keine Abhängigkeit des Linienverhältnisses H_β/P_α von diesen Größen. Merkwürdigerweise wurde aber ein anderes Verhältnis, und zwar $H_\beta/P_\alpha = 2{,}2_5$ gefunden. Für dieselbe Lichtquelle ergab sich für das Verhältnis H_γ/P_α der Wert 1,6. Früher haben wir für dieses Verhältnis aus weniger genauen Messungen einen großen Wert gefunden (l. c.).

Wenn die Teilniveaus des oberen Zustandes proportional ihren statistischen Gewichten besetzt wären, würde die Quantenmechanik ein Verhältnis $H_\beta/P_\alpha = 3{,}6$ erwarten lassen. Da wegen der Unabhängigkeit des Verhältnisses von Strom und Druck Selbstabsorption wohl ausgeschlossen zu sein scheint, muß diese Abweichung einer besonderen Anregung der Teilniveaus zugeschrieben werden. Der Unterschied der Werte, die mit dem „end-on"-Rohr und mit der Kapillare erhalten wurden, muß dann von dem Anregungszustand in diesen beiden Fällen herrühren. Den Grund dafür vermögen wir aber bis jetzt noch nicht anzugeben.

[1]) L. S. Ornstein u. H. C. Burger, ZS. f. Phys. **76**, 777, 1932.

Photoelektrischer Effekt bei Monokristallen von Cuprit.

Von **R. Deaglio** in Turin.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 10. April 1933.)

Über den inneren photoelektrischen Effekt bei den Monokristallen von Cuprit [Demberscher Kristallphotoeffekt][1]) habe ich folgende Untersuchungen ausgeführt, um die Natur der Erscheinung festzustellen.

Die Untersuchungen wurden mit Cupritkristallen von Chessy vorgenommen. Von einem Monokristall wurden Platten von einigen Millimeter Dicke und einigen 10 mm² nutzbarer Fläche A_1A_1, A_2A_2 auf jeder Seite geschnitten. Auf die beiden Seiten A_1A_1, A_2A_2 (Fig. 1) der Platte wurden mittels Verdampfung im Vakuum Goldhäutchen von ungefähr 0,01 μ Dicke niedergeschlagen. Die so erhaltene photoelektrische Cupritzelle wurde mit einem Galvanometer G in einen Stromkreis eingeschaltet. Es ergab sich, daß die Zelle beim Kontakt Elektrode—Cuprit keinen Sperrschichteffekt aufwies, was dem entspricht, was von Schottky und von Waibel gefunden worden war.

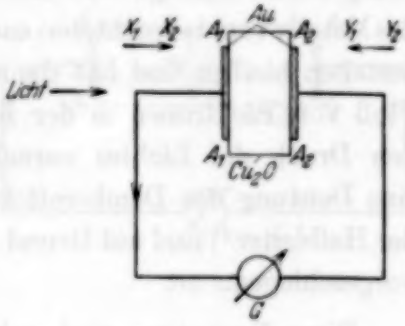


Fig. 1.

Die Vorrichtung gestattet das Studium des von Dember entdeckten Effektes unter den besten Symmetriebedingungen.

Die Zelle kann sowohl in der Richtung X_1X_2 wie auch in der Richtung Y_1Y_2 beleuchtet werden. Die Erfahrung bestätigt, daß man einen Strom im äußeren Kreise von der beleuchteten nach der dunklen Seite hat, daher eine Elektronenbewegung im Innern des Kristalls in Richtung der Fortpflanzung des Lichtes; die gemessenen Ströme sind etwa 10^{-6} Amp. bei mit einem Objektiv konzentriertem Licht einer etwa 25kerzigen Lampe.

Um ein genaues Bild zu geben, nehmen wir an, daß man die Zelle in der Richtung X_1X_2 beleuchte.

Der Effekt ist: 1. Nicht thermoelektrischer Natur; die durch Erhitzen der Seite A_1A_1 hervorgerufene thermoelektrische Strömung hat das entgegengesetzte Vorzeichen wie die, welche den Dembereffekt darstellt.

[1]) H. Dember, Phys. ZS. **32**, 554, 1931; **33**, 207, 1932.

2. Es kann sich nicht um einen photoelektrischen Effekt durch eine bei der Berührung Gold—Cuprit zustande gekommene „Sperrschicht" handeln, denn auch der durch „Sperrschicht" hervorgerufene photoelektrische Strom würde das entgegengesetzte Zeichen wie der beobachtete haben[1]).

3. Ebensowenig kann man ihn „Sperrschichten" zuschreiben, die sich gegebenenfalls im Innern des Kristalls und zwar wegen darin enthaltener unreiner Beimengungen vorfinden [besonders hinsichtlich der feinen Adern von Malachit und anderer Fremdstoffe, wie Calcosin (Cu_2S) und Limonit (Fe_2O_3)]; in der Tat nimmt, abgesehen davon, daß die Zelle keine gleichrichtende Eigenschaft aufweist, der beobachtete Effekt mit der Temperatur ein wenig zu; im Gegensatz dazu nimmt der normale photoelektrische „Sperrschicht"-Effekt sehr rasch ab[2]), wenn die Temperatur zunimmt.

Der Dembereffekt hat also eine reale Existenz.

Zur Deutung der Erscheinung hat Dember zuerst gedacht, die Strömung könne vermöge eines Konzentrationsgefälles der Elektronen im Innern des Metalls vom beleuchteten nach dem weniger beleuchteten Teile des Cuprits bestehen bleiben und hat dann die Hypothese aufgestellt, daß ein solcher Fluß von Elektronen in der Richtung der Fortpflanzung des Lichtes auf den Druck des Lichtes zurückzuführen sei. Teichmann hat kürzlich eine Deutung des Dembereffektes auf Grund der Wilsonschen Theorie[3]) der Halbleiter[4]) und auf Grund des Nordheimschen Gleichrichtermodells[5]) vorgeschlagen.

Diese Deutungen sind unhaltbar.

Nach der Teichmannschen Theorie wird angenommen, daß das Licht in der Richtung der Fortpflanzung im Innern des Cuprits Cupritschichten hervorrufe, deren Elektronen sich in verschiedenem Erregungszustande befinden. Die Cupritplatte im Dunkeln stelle einen homogenen Leiter erster Klasse dar; durch die Beleuchtung wird dieser Leiter erster Klasse durch eine *offene* Kette von Leitern ausschließlich erster Klasse ersetzt. Es ist gewiß anzunehmen, daß das Licht Potentialsprünge in der von Nordheim und von Teichmann angenommenen Weise erzeugt, doch kann man auf Grund dieser Theorie nicht verstehen, wie in der *ge-*

---

[1]) W. Schottky u. F. Waibel, Naturwissensch. **20**, 297, 1932.
[2]) V. Brazzoduro, Atti di Torino **56**, 157, 1931.
[3]) H. Wilson, Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 458, 1931; **134**, 277, 1931.
[4]) H. Teichmann, ebenda **139**, 105, 1933.
[5]) L. Nordheim, Z8. f. Phys. **75**, 434, 1932.

schlossenen, ganz aus Leitern erster Klasse bestehenden Kette, die durch den Stromkreis Fig. 1 dargestellt wird, Strom fließen könnte.

Die Dembersche Hypothese von dem Drucke des Lichtes enthält in sich selbst den nötigen Grad von Unsymmetrie, um eine EMK nachzuweisen, die dieselbe Richtung wie das Licht hat. Aber die Berechnung der EMK, die der Lichtdruck auf die Elektronen erzeugen kann, führt auch unter den günstigsten Bedingungen zu einem Werte von viel niedrigerer *Größenordnung* als der der beobachteten EMK.

Die nachstehenden Untersuchungen lassen schließen, daß der Dembereffekt einfach dadurch zustande kommt, daß *das beleuchtete Cuprit einen Leiter zweiter Klasse darstellt, während das Cuprit im Dunkeln ein Elektronenleiter ist.*

1. Ein Monokristall von Cuprit in Form eines rechteckigen Prismas mit Vergoldung auf beiden Seiten A_1A_1, A_2A_2 (Abstand zwischen den beiden Seiten ungefähr 10 mm) und wie in Fig. 2 in den Stromkreis eingeschaltet, wird in der mittleren Zone MM durch ein Lichtbündel LL parallel zu den beiden vergoldeten Seiten beleuchtet. Unter diesen Bedingungen scheinbarer Symmetrie hat der Versuch noch Strom im äußeren Kreise ergeben; dieser Strom verändert merklich seine Stärke mit Veränderung der beleuchteten Zone MM und erreicht nicht viel geringere Werte als die, welche man erhält, wenn man den Kristall mit einem Lichtbündel senkrecht zu den vergoldeten Seiten beleuchtet. Die Stromrichtung blieb für eine große Zone NN des Kristalls konstant, kehrte sich jedoch um, als der in der Nähe von A_2A_2 befindliche Teil RR des Kristalls beleuchtet wurde. Falls das Lichtstrahlenbündel in der Zone NN ist, entspricht die Stromrichtung der in Fig. 1, wenn A_1A_1 beleuchtet wird.

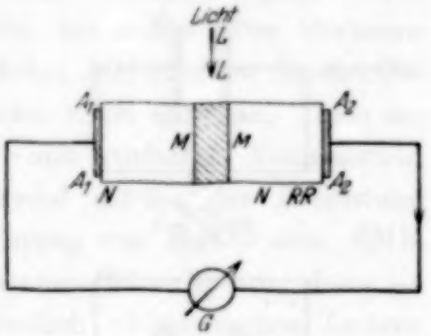


Fig. 2.

Das bei diesem Versuch erzielte Resultat führt zu der Annahme, daß das beleuchtete Oxydul nicht ganz homogen sein möchte, obwohl es bei der Untersuchung Fig. 1 einen symmetrischen Dembereffekt ergeben hat. Jedenfalls verlieren durch das Vorhandensein des photoelektrischen Stromes auch bei seitlicher Beleuchtung, die für den Dembereffekt vorgeschlagenen Deutungen viel an Wert. Es zeigt sich deutlich, daß sich alles leicht erklärt, wenn man annimmt, der beleuchtete Cupritteil verhalte sich wie ein, wenn auch nicht ganz homogener Leiter zweiter Klasse.

2. Zur Bestätigung obiger Hypothese habe ich versucht, das Vorkommen einer Elektrolyse im beleuchteten Oxydul zu zeigen. Zu diesem Zwecke habe ich alles wie in Fig. 3 angeordnet. Durch die in gewohnter Weise hergestellte, ständig beleuchtete Zelle wird ein von der Elektrizitätsquelle E gelieferter Strom von etwa $2 \cdot 10^{-6}$ Amp. geleitet. $A_1 A_1$ ist die Kathode, worauf eventuelle metallische Kupferionen niedergeschlagen werden.

Wenn der Effekt des Lichtes darin besteht, dem Oxydul die Eigenschaft eines Leiters zweiter Klasse zu verleihen, so muß der Durchgang des Stromes einen Niederschlag metallischer Ionen auf der Kathode bewirken, und zwar vermutlich von Kupferionen; es muß also die metallische Schicht der Elektrode $A_1 A_1$ mit der Zeit zunehmen; das Licht, welches durch $A_1 A_1$ hindurchgehen kann, wird immer schwächer werden, und der photoelektrische Effekt müßte mit der Zeit abnehmen.

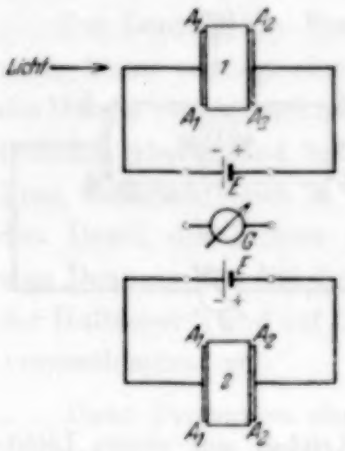


Fig. 3.

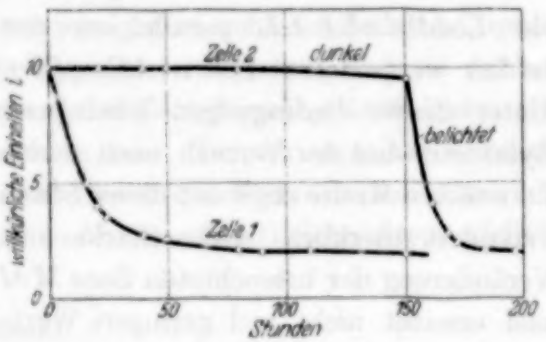


Fig. 4.

Die Erfahrung hat dies Vorausgesehene gänzlich bestätigt: Die Zelle 1 in Fig. 3, die ständig beleuchtet wird und durch die der Strom hindurchgeht, gibt einen photoelektrischen Effekt, der mit der Zeit abnimmt, um asymptotisch nach Null zu streben (Kurve 1 des Diagramms von Fig. 4). Die analoge Zelle 2, durch die eine gleich große Stromdichte hindurchgeht, die aber dunkel gehalten wird, ergibt keine merkliche Abnahme des photoelektrischen Effektes (Kurve 2 des gleichen Diagramms), solange sie nicht beleuchtet wird.

Schluß. Der Ausfall der beiden Versuche führt zu der Annahme, daß der von Dember in den Monokristallen von Cuprit entdeckte photoelektrische Effekt elektrolytischer Natur sei, und daß das beleuchtete

Cuprit einen Leiter zweiter Klasse darstelle, während das Cuprit im Dunkeln ein Elektronenleiter ist.

Zusammenfassung.

1. Zum Studium des Demberschen Kristallphotoeffektes wurden Versuche angestellt.

2. Die erhaltenen Resultate lassen schließen, daß der von Dember entdeckte Effekt nicht elektronischer Natur ist, und daß man sie dadurch erklären kann, daß das belichtete Cuprit sich wie ein Leiter zweiter Klasse verhält.

Anmerkung bei der Korrektur. In einer inzwischen erschienenen Arbeit kommen die Herren Nasledow und Nemenow[1]) zu dem Schluß, daß der Dembereffekt nicht auftritt, wenn man auf künstlich erhaltene Oxydulkristalle einwirkt. Die von diesen Verfassern angegebenen Resultate stehen nicht im Widerspruch mit dem, was in diesem Bericht dargelegt wird.

Besonders wenn unter den Bedingungen, bei denen diese Verfasser gearbeitet haben, der Dembereffekt nicht auftritt, darf offenbar die elektrometrische Vorrichtung von Fig. 10, S. 594, keine EMK anzeigen. Doch die Autoren denken, daß der Dembereffekt in einer einfachen Veränderung der Elektronenkonzentration im Kupferoxydul infolge der Belichtung bestehe. In diesem Falle würde die Vorrichtung von Fig. 10 eine EMK gleich Null, auch bei Vorhandensein des Dembereffektes geben, denn sie würde einfach nur eine Kette von ausschließlich elektronischen Leitern darstellen, und nach dem zweiten Voltaschen Gesetz kann das homogene Quadrantelektrometer keine EMK anzeigen.

Ich danke hiermit Herrn Prof. Perucca für die mir bei diesen Untersuchungen freundlichst erteilten Anregungen und Ratschläge.

Torino, Laboratorio di Fisica Sperimentale della R. Scuola di Ingegneria.

---

[1]) N. Nasledow u. N. Nemenow. ZS. f. Phys. **81**, 584, 1933.

Zur Theorie des Skineffekts [1]).

Von **Erich Rothe** in Breslau.

(Eingegangen am 10. April 1933.)

Das Ziel der Arbeit ist, den Skineffekt bei beliebig gestalteten zylindrischen Leitern streng aus den Maxwellschen Gleichungen herzuleiten.

Die Dämpfungserscheinungen, die beim Eindringen eines elektromagnetischen Wechselfeldes in einen Leiter auftreten und bewirken, daß mit wachsender Frequenz das Innere des Leiters stromlos wird, bezeichnet man bekanntlich als Skineffekt. In gewissen speziellen Fällen kann man diesen durch Angabe expliziter Formeln mathematisch verfolgen, z. B. im Falle ebener Wellen, die auf eine ebene Leiteroberfläche fallen oder — unter Vernachlässigung des Verschiebungsstromes — im Falle eines kreiszylindrischen Leiters. Bei beliebig geformten Leitern scheint jedoch ein theoretischer Beweis für das geschilderte Verhalten noch nicht vorzuliegen, vielmehr beruht die bisher angewandte Methode zur Berechnung des Skineffektes im wesentlichen auf folgendem Gedankengang: Setzt man die Tatsache der Stromverdrängung voraus, so werden in der Nähe des Randes die Ableitungen in Richtung der Randnormalen gegenüber denen in einer dazu senkrechten Richtung überwiegen. Vernachlässigt man daher die letzteren in der bei Weglassung des Verschiebungsstromes das Problem beherrschenden partiellen Differentialgleichung, so erhält man eine leicht zu integrierende gewöhnliche Differentialgleichung. Zur eindeutigen Bestimmung der Lösung dieser Differentialgleichung verwendet man diejenige Anfangsbedingung, die sich ergibt, wenn man am Rande des Bereiches jene Feldverteilung annimmt, die sich bei „unendlicher" Frequenz einstellt.

Wenn diese Berechnungsmethode auch praktisch zu brauchbaren Resultaten führt, so ist vom theoretischen Standpunkt aus doch zweierlei einzuwenden: erstens wird die Tatsache des Skineffektes nicht bewiesen, sondern vorausgesetzt; zweitens ist von vornherein jedenfalls nicht zu übersehen, ob die angegebene Methode zur Festlegung der Lösung nicht im

[1]) Die Arbeit ist als Auszug aus einer ausführlichen, der Redaktion des Journals für reine und angewandte Mathematik eingesandten Arbeit „Über die Integralgleichung des Skineffekts" anzusehen. In dieser sind die Beweise aller hier aufgestellten Behauptungen zu finden. Auch bezüglich der Literaturangaben wird auf diese Arbeit verwiesen.

Widerspruch mit der vorgenommenen Vernachlässigung des Verschiebungsstromes steht. Daß es tatsächlich infolge des Hereinspielens des äußeren Feldes unzulässig ist, den Verschiebungsstrom schon bei Aufstellung der Gleichungen zu vernachlässigen, wird in der in Anmerkung 1 auf voriger Seite angegebenen Arbeit ausführlich begründet (vgl. auch untenstehende Anmerkung 1).

Die Aufgabe kann folgendermaßen formuliert werden: $\varphi^{(\omega)}$ sei das skalare und $\mathfrak{A}_x^{(\omega)} = 0, \mathfrak{A}_y^{(\omega)} = 0, \mathfrak{A}_z^{(\omega)} = A(x, y)\, e^{i\omega t}$ seien die Komponenten des Vektorpotentials $\mathfrak{A}$ eines gegebenen elektromagnetischen Feldes in einem den ganzen (x, y, z)-Raum erfüllenden nicht leitenden Mediums der Dielektrizitätskonstanten ε_a und der magnetischen Permeabilität μ. In das durch φ und $\mathfrak{A}$ bestimmte Feld wird nun ein (oder mehrere) zylindrische parallel zur z-Achse gerichtete Leiter der Leitfähigkeit σ, der Dielektrizitätskonstanten ε und der magnetischen Permeabilität μ gebracht. Gefragt wird nach der im Leiterquerschnitt $\mathfrak{B}$ entstehenden Verteilung der Stromdichte J; insbesondere ist das Auftreten des Skineffektes zu beweisen. Aus den Maxwellschen Gleichungen und Stetigkeitsbedingungen für die elektromagnetischen Feldgrößen im Verein mit der Sommerfeldschen Ausstrahlungsbedingung folgt nun für J die Integralgleichung[1])

$$J(P) - [\mu\omega^2(\varepsilon - \varepsilon_a) - 4\pi i\sigma\omega\mu] \int_{\mathfrak{B}} \frac{1}{4i} H_0^{(2)}\left(r\omega\sqrt{\varepsilon_a\mu}\right) J(\Pi)\, \mathrm{d}\Pi = -i\sigma\omega A^{(\omega)}(P), \tag{1}$$

(r = Entfernung der Punkte P und Π), worin $H_0^{(2)}$ die zweite Hankelsche Funktion ist, während für $A^{(\omega)}$

$$\Delta A^{(\omega)} + \varepsilon_a \mu \omega^2 A^{(\omega)} = 0 \tag{2}$$

gilt. Ist nun P_0 ein vom Rande um mindestens $\eta > 0$ entfernter Punkt von $\mathfrak{B}$, so läßt sich aus (1) und (2) die Ungleichung

$$|J(P_0)| < \text{Const}\, l^{1+3/4}\, e^{-|\sqrt{l}\sin\beta/2|\,\eta}$$

beweisen; in dieser ist Const eine von ω und σ unabhängige Konstante, und l eine Abkürzung für die komplexe Zahl $\omega^2\varepsilon\mu - 4\pi i\sigma\omega\mu$, während β den arcus dieser Zahl bedeutet. Der Dämpfungsfaktor $e^{-|\sqrt{l}\sin\beta/2|\,\eta}$ ist

---

[1]) Die exakte Integralgleichung (1) wurde meines Wissens — zu anderen Zwecken — zuerst von W. Sternberg (ZS. f. Phys. **64**, 368, 1930) benutzt. Unter Vernachlässigung des Verschiebungsstroms aufgestellte Integralgleichungen wurden mehrfach benutzt (Ch. Manneback, F. Noether, M. J. O. Strutt). Doch ist zu bemerken, daß diese nicht genau mit der Integralgleichung übereinstimmen, die man erhält, wenn man *nachträglich* in (1) den Verschiebungsstrom vernachlässigt.

der mathematische Ausdruck des Skineffektes. Bei Vernachlässigung des Verschiebungsstromes geht er in Übereinstimmung mit bekannten Resultaten in $e^{-\sqrt{2\pi\omega\mu\eta}}$ über.

Bisher handelte es sich um den unter dem Einfluß eines *gegebenen* harmonischen Wechselfeldes sich einstellenden Strom. Man kann aber die Aufgabe auch so stellen, daß z. B. der Gesamtstrom oder die Joulesche Wärme vorgegeben ist. Diese Fälle bieten gegenüber dem früher behandelten die Komplikation, daß die rechte Seite der Integralgleichung (1) nicht vorgegeben ist; sie ist vielmehr durch

$$\varkappa\,[\mu\omega^2(\varepsilon-\varepsilon_a)-4\pi i\sigma\omega\mu A^{(1)}(P)]$$

zu ersetzen, wobei $A^{(1)}$ als gegeben anzusehen ist, während der Parameter $\varkappa$ so zu bestimmen ist, daß der Gesamtstrom bzw. die Joulesche Wärme den gegebenen Wert annimmt. Im zweiten dieser beiden Fälle läßt sich das Eintreten des Skineffektes bei genügend großer Leitfähigkeit ebenfalls allgemein beweisen. Im ersten ist mir der Beweis bisher nur unter Vernachlässigung des Verschiebungsstromes gelungen.

Es sei noch bemerkt, daß bei Aufstellung der Integralgleichung (1) wesentlich benutzt wird, daß die Permeabilität μ innerhalb und außerhalb des Leiters denselben Wert hat; anderenfalls würde noch ein Randintegral hinzutreten. Im *räumlichen* Fall tritt ein solches Randintegral auch dann auf, wenn μ innen und außen denselben Wert hat. (Es verschwindet nur, wenn außerdem $\varepsilon = \varepsilon_a$ ist.) Daher kommt es, daß die vorstehenden, auf den zylindrischen Fall bezüglichen Ausführungen, sich nicht ohne weiteres auf den räumlichen Fall übertragen lassen.

[Aus dem Hochspannungsinstitut Neubabelsberg
der Technischen Hochschule Berlin[1]).]

Die Abbildung durchstrahlter Folien im Elektronenmikroskop.

Von **Bodo v. Borries** und **Ernst Ruska** in Berlin.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 7. April 1933.)

Die experimentellen Voraussetzungen scharfer Elektronenbilder werden zusammengestellt. Bei der Abbildung von Folien treten hiervon unvermeidliche Abweichungen auf, deren Folgen diskutiert werden. Zuletzt werden an Hand von Leuchtschirmaufnahmen die augenfälligsten Erscheinungen bei solchen Abbildungen beschrieben.

Das Elektronenmikroskop liefert sehr saubere Abbildungen, wenn man drei verschiedene experimentelle Bedingungen einhält:

1. Die zur Abbildung verwandten magnetischen oder elektrischen Elektronenlinsen müssen weitgehend frei von Öffnungsfehlern sein, oder es dürfen nur sehr geringe Linsenöffnungen zur Verwendung gelangen (zonenscharfe Abbildung).

2. Die Abbildung soll nur durch Strahlen geringer Achsenneigung erfolgen. Damit trotzdem die Lichtstärke groß bleibt, muß die Strahlenquelle ein möglichst starker „Richtstrahler" sein, d. h. sie soll ihre ganze Energie in einen möglichst kleinen Raumwinkel strahlen (tiefenscharfe Abbildung).

3. Die abbildenden Elektronenstrahlen müssen möglichst „einfarbig" sein, d. h. die Erzeugungsspannung der Elektronen darf weder zeitlich schwanken, noch dürfen die Elektronen auf ihrer weiteren Bahn verschieden große Geschwindigkeitsverluste erleiden (monochromatische Abbildung).

Hinsichtlich der beiden ersten Bedingungen weist das magnetische Elektronenmikroskop mit kalter Kathode[2]) grundsätzliche Vorzüge auf, was durch die große Schärfe der auf diese Art erhaltenen Aufnahmen durchstrahlter Netze[3]) belegt sei.

Die unter 3. geforderte Einfarbigkeit des durchfallenden Elektronenlichtes muß und kann, soweit es sich um die Konstanz der Erzeugungs-

[1]) Vorstand: Prof. A. Matthias.

[2]) M. Knoll u. E. Ruska, ZS. f. Phys. **78**, 318, 1932.

[3]) Vgl. hierzu Anm. 2 a. a. O. S. 333, Fig. 8a u. b sowie die linken Hälften der Fig. 3 und 5 dieser Mitteilung.

spannung handelt, also *vor* dem Durchgang durch das Mikroskop, durch genügend große Beruhigungskondensatoren in der Gleichrichteranlage und durch Wahl ruhig brennender Entladungsröhren gewährleistet werden.

Ungleich große Geschwindigkeitsverluste der Elektronen lassen sich außerhalb des Objektes durch hinreichend hohes Vakuum stets vermeiden. Auch innerhalb des Objektes treten bei der Untersuchung dickerer durchbrochener Gegenstände, wie sie z. B. in Form feiner Drahtnetze als „Testobjekte" zur Kontrolle der optischen Qualität von Elektronenlinsen (Freiheit von „Feldgeometrie-Fehlern", d. h. Öffnungs-, Asymmetrie- und Verzeichnungsfehler) dienen, verschieden starke Energieverluste nicht auf. Die Elektronen werden entweder völlig absorbiert oder sie erleiden keinerlei Beeinflussung durch das Objekt.

Schwierigkeiten bei der Erzeugung guter Elektronenbilder im Elektronenmikroskop sind daher erst zu erwarten, wenn man in völliger Analogie zu den Dünnschnittobjekten des gewöhnlichen Mikroskops undurchbrochene dünne Objekte bei durchfallender Strahlung abbilden will. Als solche sind wegen ihrer relativ hohen Wärmebeständigkeit zunächst Metallfolien bequem. Sie lassen infolge ihrer kleinen Dichte- und Dickenunterschiede (verschieden starke Absorption) eine „Struktur" erkennen.

Solche Untersuchungen können Aufschlüsse geben über Absorption, Geschwindigkeitsverluste und Diffusion der Elektronen, sowie über die orientierenden Schichtdicken und Grenzdicken des Folienmaterials[1]) und die örtliche Struktur der Folien. Sie haben daher, vom wissenschaftlichen Interesse abgesehen, eine gewisse Bedeutung bei technischen Untersuchungen von Lenardfolien für die Fenster von Kathodenstrahloszillographen und Coolidgeröhren. Auch die Untersuchung von Wollastondrähten und Messerschneiden gehört hierher. Sehr schön lassen sich ferner Schmelzerscheinungen an solchen Objekten verfolgen. Bei Beugungsaufnahmen kann die verwendete Folie laufend auf Lochfreiheit geprüft werden.

Die ungleichmäßigen Geschwindigkeitsverluste im Objekt verändert die einfarbige auftreffende Strahlung in der Art, daß ein nach längeren Elektronenwellen hin verbreiterter Spektral*bereich* von Strahlen die eigentliche Abbildung vermittelt. Es ändert sich aber die Elektronenstrahlung beim Durchgang durch ein solches Objekt noch in anderer Weise. Die Elektronen, die das Objekt praktisch senkrecht (kleine, entfernte Strahlenquelle) und damit achsenparallel treffen, verlassen die Folie je

[1]) Vgl. zu diesen Begriffen die Definitionen bei P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten. Heidelberg 1925.

nach deren Dicke verschieden stark diffus, d. h. unter allen möglichen, auch sehr großen Winkeln. Es ist daher die *Apertur* der die Folie verlassenden Strahlung immer mehr oder weniger vergrößert gegenüber der geringen Apertur der einfallenden Strahlung.

Meist will man einen möglichst großen Bruchteil des vom Objekt kommenden Energiestromes für die Abbildung ausnutzen und macht deshalb die freie Linsenöffnung wesentlich größer als sie zur Erfassung aller, den Gegenstand mit der geringen natürlichen (d. h. nicht durch eine Ausblendung bestimmten) Apertur des zur Durchleuchtung verwandten Richtstrahlers verlassenden Strahlen notwendig wäre. Dann machen sich erstens die Öffnungsfehler der Abbildungssysteme im Bild stärker bemerkbar und zweitens werden die Bilder wesentlich weniger tiefenscharf[1]).

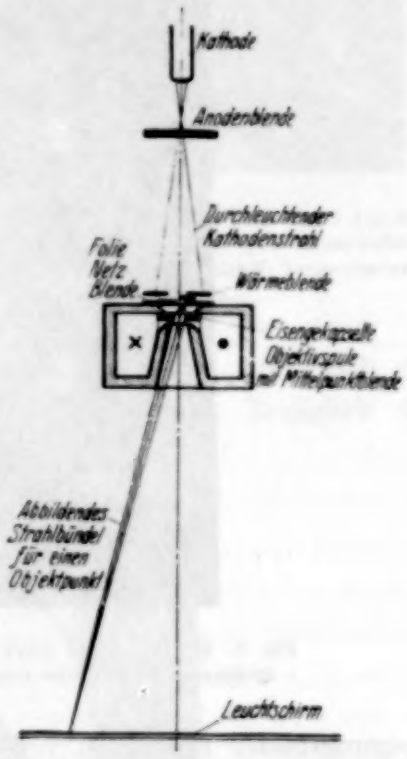


Fig. 1. Schematischer Schnitt durch die Versuchsanordnung.

Fig. 1 zeigt einen schematischen Schnitt durch die Versuchsanordnung. Die — dauernd an der Pumpe liegende — Metallapparatur wurde schon früher beschrieben[2]). Die Bilder wurden durch eine magnetische Spule mit verbesserter Eisenkapselung[3]) und entsprechend sehr kleiner minimaler Brennweite in einstufiger Vergrößerung auf einem Calciumwolframat-Leuchtschirm bzw. einem versilberten Glasleuchtschirm entworfen, der von außen photographiert wurde. Abgebildet wurden Aluminiumfolien verschiedener Dicke (unterhalb 7 μ) auf Molybdändrahtnetz (Maschenweite 142 μ, Drahtdurchmesser 30 μ) bei Strahlspannungen von 20 bis 80 kV. In diesen Gebieten weisen die Kathodenstrahlen bekanntlich trotz erheblicher Absorption (sie beträgt

[1]) Bei experimentellen Untersuchungen von Elektronenlinsen kann man diese Erscheinung dazu benutzen, um sehr genaue Bildweiteneinstellungen vorzunehmen.

[2]) Vgl. Anm. 2 a. a. O. S. 329ff.

[3]) Vgl. zu der von dem einen von uns angegebenen Eisenkapselung E. Ruska u. M. Knoll, ZS. f. techn. Phys. **12**, 448, 1931, sowie Anm. 2 a. a. O. S. 331; ferner Ann. d. Phys. **12**, 447, 1932.

bei 60 kV für die 6 μ-Folie etwa 50%, für die 1 μ-Folie etwa 10%) der auftreffenden Stromdichte[1]) und Diffusion noch kaum einen merklichen Geschwindigkeitsverlust auf.

Man beobachtet nun bei solchen Abbildungen tatsächlich folgende Erscheinungen[2]):

a) bei ausgeschaltetem Spulenstrom: Der Leuchtschirm ist entweder vollkommen gleichmäßig beleuchtet (rein diffuse Strahlausbreitung hinter der Folie) oder es zeigen sich (Fig. 2) mehr oder weniger scharf die bekannten

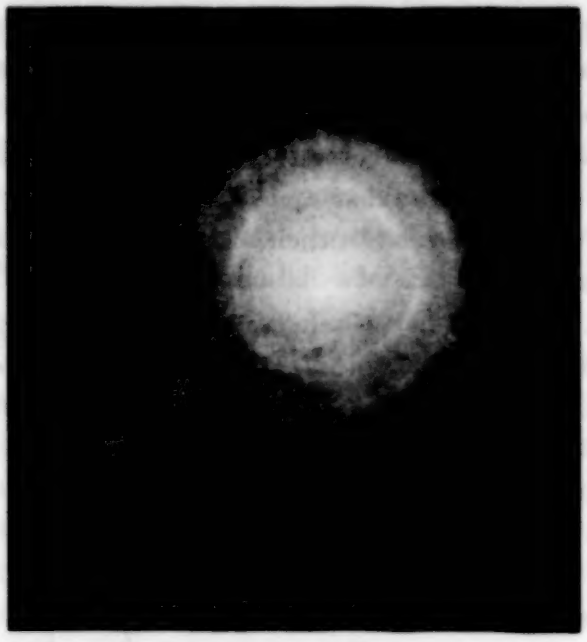


Fig. 2. Beugungsbild einer 1 μ-Al-Folie (Calciumwolframat, Strahlspannung 60 kV; das magnetische Objektiv war ausgeschaltet).

Beugungsbilder mit ihren verschiedenen Ringen, auf denen sich wieder regelmäßige Intensitätsmaxima finden (Richtungsabhängigkeit der Intensität beim Austritt aus der Folie). Die Beugungsbilder waren nicht sehr kontrastreich bei ausgeschaltetem Spulenstrom. Sie wurden kontrastreicher mit wachsendem Strom, aber nur so lange, bis die Spule die Strahlenquelle (kalte Aluminiumkathode) auf dem Schirm abbildete. Eine solche Abbildung erfolgte trotz der Zwischenschaltung der zerstreuenden Folie scharf, und zwar durch die Strahlen des ersten (zentralen) Beugungsmaximums.

---

[1]) Vgl. die Tabellen und Kurven von P. Lenard, a. a. O. Tafel III.

[2]) Leider sind bei der Reproduktion der Leuchtschirmaufnahmen relativ viele Einzelheiten verlorengegangen.

b) bei eingeschaltetem und entsprechend der kleinen Abbildungsbrennweite eingestelltem Spulenstrom:

1. Ein Drahtnetz unter der Folie bildet sich durch diese hindurch deutlich ab (Fig. 3). Infolge der großen Unterschiede der durchstrahlten Strecken wird das Netz sichtbar.

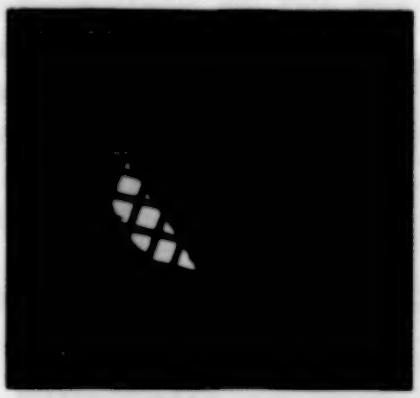


Fig. 3. Geometrisches Bild einer 1 μ-Al-Folie auf Mo-Drahtnetz (silberbestäubtes Glas, Strahlspannung 60 kV, Vergrößerung 20 fach).

2. Die Folienquerschnitte selbst bilden sich ebenfalls ab (Fig. 4). Man sieht auf der Aufnahme kleine Löcher sowie dickere und dünnere Stellen und eine Falte.

Eine geometrisch-optische *Abbildung* von Folienquerschnitten konnte *an sich* nicht in Frage gestellt werden durch die Diffusions- und Beugungserscheinungen, da die Bild erzeugung von der Verteilung der von jedem Gegenstandspunkt ausgehenden Strahlungsintensität auf die verschiedenen (innerhalb der Linsenöffnung gelegenen) Richtungen unabhängig ist. Lediglich die

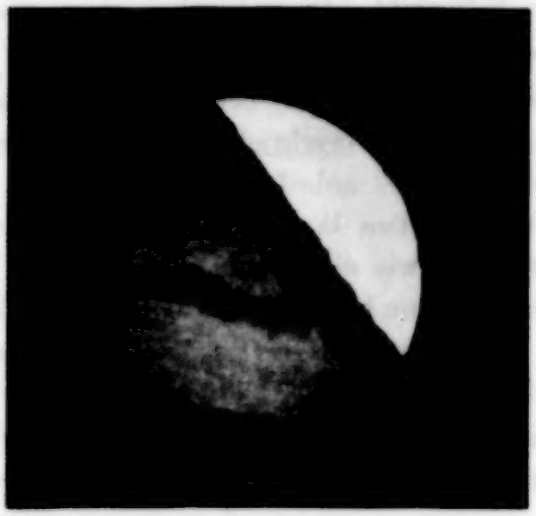


Fig. 4. Geometrisches Bild einer 1 μ-Al-Folie (silberbestäubtes Glas, Strahlspannung 70 kV, Vergrößerung 20 fach).

Abbildungsgüte kann unter Umständen durch die bei großen Strahlöffnungen stärker hervortretenden Öffnungsfehler der Linsen sehr mangelhaft sein.

3. Das Netzbild durch die Folie ist bei dickeren Folien merklich gegen das Bild der unbedeckten Netzhälfte gedreht[1]) und zeigt eine etwas stärkere Vergrößerung (Fig. 5), was am besten aus der Unstetigkeit an der Folienkante hervorgeht[2]). Die Häufigkeitsverteilung der durchtretenden Elektronen über die Geschwindigkeit hat ja ihr Maximum bei einer etwas kleineren Geschwindigkeit als der ursprünglichen. Ist der Spulenstrom auf diese kleinere Geschwindigkeit eingestellt, so wird das Bild am deutlichsten. Wegen der großen Strahlöffnungen nach dem Durchsetzen der Folien ist das Bild nur innerhalb eines kleinen Bereiches des Spulenstroms scharf sichtbar. Die Abbildung des unbedeckten Netzes erfolgt dagegen mit der sehr kleinen ursprünglichen Strahlöffnung. Sie bleibt daher scharf auch nach Einstellung des Spulenstromes auf die etwas geringere (häufigste) Geschwindigkeit hinter der Folie. Wegen der Dynamik der magnetischen Abbildung ist das Bild aber etwas gedreht gegen das Folienbild. Diese Erscheinungen stimmen überein mit der bisherigen Kenntnis.

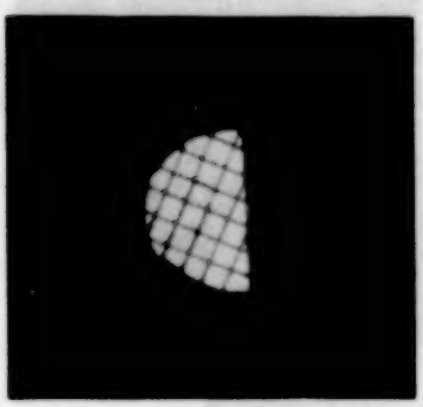


Fig. 5.
Geometrisches Bild einer 6 $\mu\mu$-Al-Folie auf Mo-Drahtnetz (Calciumwolframat, Strahlspannung 70 kV, Vergrößerung 20fach).

4. Unter gewissen Umständen beobachtet man zwei verschiedene Netzbilder. Außer dem unter 3. beschriebenen Bild zeigt sich ein zweites Bild, das gegen die Abbildung des unbedeckten Netzes nicht verdreht ist und innerhalb des gleichen großen Bereiches des Spulenstromes (der Spulenbrennweite) scharf bleibt wie dieses. In diesen Fällen liegt offenbar ein zweites Häufigkeitsmaximum bei der ursprünglichen Strahlgeschwindigkeit, wobei außer dem Geschwindigkeitsverlust auch die Diffusion dieser Elektronen praktisch Null ist.

Die Erscheinung der Geschwindigkeitsinhomogenisierung beim Durchgang der Elektronenstrahlen durch Folien wirft das Problem der achro-

---

[1]) Im elektrischen Elektronenmikroskop fällt diese Erscheinung natürlich weg. Es dürfte aber überhaupt schwieriger sein, solche Untersuchungen mit dem elektrischen Mikroskop zu machen, wegen der Höhe der Linsenspannungen, die bei den großen zum Durchsetzen der Folien notwendigen Strahlgeschwindigkeiten erforderlich sind.

[2]) In Fig. 3 ist diese Unstetigkeit wegen zu kleinen mittleren Geschwindigkeitsverlustes unmerklich.

matischen Elektronenlinse auf. Man müßte, um größte Schärfe bei derartigen Abbildungen zu erhalten, eine Linse benutzen, die für zwei nicht allzu verschiedene Elektronengeschwindigkeiten die gleiche Brennweite hat, so daß praktisch der ganze Bereich der die Folie verlassenden Elektronen durch solche Linse zu Bildpunkten fokussiert wird.

Zusammenfassung. Mit magnetischen Linsen geringer Feldgeometrie-Fehler können im Elektronenmikroskop durch Metallfolien hindurch genügend scharfe Bilder unmittelbar darüberliegender Netze und Strukturbilder der Folien selbst entworfen werden. Bei Ausblendung der nicht genügend achsennahen Strahlen liefern auch „unkorrigierte" Spulen gute Bilder. Die sich zeigenden Erscheinungen entsprechen den bekannten Vorstellungen über Absorption, Geschwindigkeitsverlust und Diffusion der Kathodenstrahlen beim Durchgang durch Materie.

Die Mittel zur Durchführung der Untersuchung wurden von der Gesellschaft der Freunde der Technischen Hochschule Berlin zur Verfügung gestellt, wofür ihr bestens gedankt sei. Herrn Prof. A. Matthias möchten wir für die Ermöglichung der Arbeit und ihre Förderung ebenfalls unseren besten Dank aussprechen.

Berlin, im März 1933.

Analyse der Absorptionskurve der Ultrastrahlung.

Von **Ernst Lenz** in Stuttgart.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 6. April 1933.)

Es wird eine Methode entwickelt, nach welcher eine Strahlung auf Grund ihrer Absorptionskurve in einfacher Weise in ihre Komponenten zerlegt werden kann, auch bei allseitiger Inzidenz und unter Berücksichtigung der Streustrahlung. Mit dieser Methode wird eine Analyse der Absorptionskurve der Ultrastrahlung nach den Messungen von E. Regener ausgeführt. Es ergeben sich Komponenten mit den Absorptionskoeffizienten

$$\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{H_1} = 0{,}79 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm^2/g},$$

$$\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{H_2} = 0{,}21 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm^2/g} \text{ in Wasser}$$

und

$$\left[\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{M} \approx 2 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm^2/g}\right],$$

$$\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{W_1} = 4{,}6 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm^2/g},$$

$$\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{W_2} = 9{,}6 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm^2/g} \text{ in Luft.}$$

1. Für eine Analyse der Absorptionskurve der Ultrastrahlung könnte es notwendig erscheinen, eine Voraussetzung darüber zu machen, ob die Ultrastrahlung primär eine Wellen- oder eine Korpuskularstrahlung ist. Wir wollen bei unserer Analyse vor allem zeigen, wie das Vorhandensein diskreter Komponenten der Ultrastrahlung ohne eine solche Voraussetzung nachgewiesen werden kann. Die Methode, welche wir dazu verwenden, ist für die Analyse jeder Strahlung brauchbar, sofern sich ihre Absorptionskurve über einen genügenden Bereich des absorbierenden Mediums erstreckt; ist dies nicht der Fall, so muß man sich auf die Angabe eines scheinbaren Absorptionskoeffizienten beschränken, d. h. der relativen Schwächung der Strahlung an jedem Schichtelement. Die Zerlegung der Absorptionskurve einer zusammengesetzten Strahlung ist nach der bisher üblichen Methode nur dann möglich, wenn eine gewisse Sicherheit darüber besteht, daß nach einer großen, von der gemischten Strahlung durchsetzten Schichtdicke nur noch eine einzige Komponente, die härteste vorhanden ist. Es ist ein wesentlicher Vorzug unserer Methode, daß sie von dieser Bedingung unabhängig ist, denn für die Absorptionskurve der Ultrastrahlung in der Erdatmosphäre besteht diese Sicherheit nicht; im Gegenteil, aus vielen Ab-

sorptionsmessungen an der Erdoberfläche sind harte und weiche Bestandteile der Ultrastrahlung bekannt, deren Zahl, Intensitätsverhältnis und Härte aber nicht bestimmt werden konnte. Aus diesem Grunde ist man gezwungen für die Analyse der Absorptionskurve der Ultrastrahlung in der Erdatmosphäre eine andere Methode zu entwickeln. Um sie verstehen zu können, betrachten wir das folgende Beispiel.

In den Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit der Atmosphäre, wie sie bei dem Problem des erdelektrischen Feldes oder bei der Ausbreitung von Wellen der drahtlosen Telegraphie eine Rolle spielen, kommt es immer darauf an, die Zahl der in der Volumeneinheit vorhandenen freien Ionen in der Erdatmosphäre zu kennen. Diese Zahl n hängt im Gleichgewichtszustande mit der Ionisierungsstärke q (das ist die Zahl der durch die Strahlung in Kubikzentimeter und in der Sekunde erzeugten Ionen) zusammen nach der Beziehung $n = \sqrt{q/\alpha}$, wo α der Koeffizient der Wiedervereinigung ist, dessen Zahlenwert in Abhängigkeit von Drucken, wie sie hier vorkommen, bekannt ist [1]). Die Ionisierungsstärke q, nicht die Ionendichte n, ist ein Maß für die Intensität der erzeugenden Strahlung; ihr Verlauf ist im ersten Bilde eingezeichnet für den Fall einer homogenen Strahlung mit einem Absorptionskoeffizienten 0,63 pro Kilometer Normalluft, einer Anfangsintensität J_∞ von 333 J, was für unser Beispiel dem von E. Regener[2]) gemessenen Intensitätsverlauf der Ultrastrahlung in der Erdatmosphäre entsprechen könnte und unter der Annahme, daß die Absorption nach dem bekannten Ansatz $\mathrm{d}J = -\mu J\,\mathrm{d}h$ erfolgt, also in einer homogenen Atmosphäre nach einer Exponentialfunktion. Eine solche „homogene" Atmosphäre[3]) hätte bei durchweg gleicher Dichte, wie sie an der Erdoberfläche herrscht, eine Höhe H von rund 8 km, wenn die gleiche Masse über die Flächeneinheit gelagert wäre, wie in der wirklichen Atmosphäre der Erde. Dieser Verlauf $J = J_\infty e^{+\mu(h-H)}$ ist in der linken Hälfte von Fig. 1 dargestellt; nimmt die Dichte der Luft jedoch mit der Höhe h nach dem Gesetz $\varrho = \varrho_0 e^{-\frac{h}{H}}$ ab, so befolgt der Intensitätsverlauf die Gleichung

$$J = J_\infty e^{-\mu H e^{-\frac{h}{H}}};$$

und diejenige Schicht, über der dieselbe Masse liegt, wie bei der homogenen Atmosphäre, liegt jetzt in einer Höhe $h = H\,(1 - e^{-\frac{h}{H}})$. Unter der Vor-

[1]) E. Lenz, Dissertation, Stuttgart 1931; ZS. f. Phys. **76**, 660, 1932.
[2]) E. Regener, Naturwissensch. **20**, 695, 1932; Phys. ZS. **34**, 306, 1933.
[3]) W. Wegener, Thermodynamik der Atmosphäre 1911, S. 37.

aussetzung, daß die Intensitätsabnahme sich in Ionisation umsetzt, daß also die Zahl der erzeugten Ionen $q = C\frac{\mathrm{d}J}{\mathrm{d}h}$ ist, wird nach Ph. Lenard[1]) der Verlauf der Ionisierungsstärke mit der Höhe

$$q = C\,\mu\,J_\infty\, e^{-\left(\frac{h}{H} + \mu H e^{\frac{h}{H}}\right)}$$

oder auch

$$q = C\,\mu\,J\, e^{-\frac{h}{H}}.$$

Dieser Verlauf ist ebenfalls in Fig. 1 eingezeichnet; es zeigt sich ein charakteristisches Merkmal: die Ionisierungsstärke hat ein Maximum in einer Höhe h_{max}, die in direktem Zusammenhang steht mit dem Absorptions-

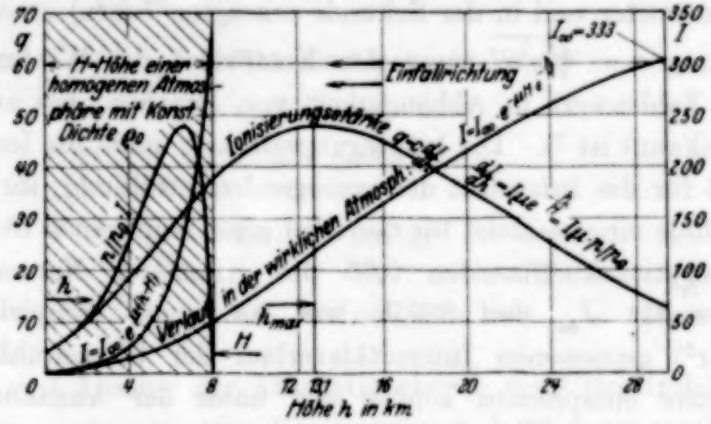


Fig. 1. Intensitätsverlauf J und Ionisierungsstärke q in der wahren und in einer homogenen Atmosphäre.

koeffizienten; es wird einfach $\mu = \frac{1}{H}\, e^{\frac{h_{max}}{H}}$. Ist also die Lage des Maximums bekannt, so kann daraus der Absorptionskoeffizient der Strahlung bestimmt werden. Den Verlauf von q kann man auch auf eine andere Weise erhalten; anstatt wie oben die Intensitätskurve zu differenzieren, kann man die in der Ionisationskammer unter Normaldruck p_0 gemessene Intensität mit dem Druckverhältnis $p/p_0 = e^{-\frac{h}{H}}$ umrechnen, beide Operationen ergeben, wie ein Vergleich der Formeln zeigt, denselben Verlauf; da p_0 überdies konstant ist, braucht man überhaupt nur die Intensität mit dem Drucke zu multiplizieren. Die einfallende Strahlung bildet also in der Atmosphäre eine stark ionisierte Schicht aus, welche je nach dem Absorptionskoeffizienten höher oder tiefer liegt; wir kennen so die Kenelly-

[1]) Ph. Lenard, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Heidelberg 1911, Nr. 12.

Heavisideschichten in 100 und 200 km Höhe, die bei der Ausbreitung von Radiowellen eine große Rolle spielen.

Die Annahme, daß die Ultrastrahlung in ihrem Verlauf durch eine Exponentialfunktion dargestellt werden kann, haben wir nur als Näherung unserem Beispiel zugrunde gelegt, in Wirklichkeit trifft sie nicht zu, weil nach allen bisherigen Erfahrungen ein allseitiger Einfall der Ultrastrahlung angesetzt werden muß und weil sie außerdem von Streustrahlung begleitet ist. Dies hat zur Folge, daß man die Kurve der Ionisierungsstärke q nicht mehr durch Differentiation der Intensitätskurve nach der von der Strahlung durchsetzten Schichtdicke erhalten kann, sondern nur wenn man mit dem Druck bzw. wegen der Lufttemperatur mit dem Verhältnis der Dichten umrechnet. H. Hellmann[1]) hat nach den vorigen Ansätzen die Lage des Maximums und den Absorptionskoeffizienten einer homogenen Strahlung ohne Berücksichtigung der Streustrahlung bei allseitig gleichmäßigem Einfall in die Erdatmosphäre berechnet. Im folgenden wird gezeigt, wie man ganz allgemein, auch bei Streustrahlung, die Lage des Maximums und den zugehörigen Absorptionskoeffizienten angeben kann. Wenn eine Strahlung aus mehreren Komponenten von verschiedener Härte zusammengesetzt ist, so bleibt ihre additive Überlagerung bei einer Druck- bzw. Dichteumrechnung ungestört; man sieht also aus der Zahl, Größe und Lage der nebeneinander entsprechend ausgeprägten Maximas oder Buckel in der Kurve der Ionisierungsstärke sofort Zahl, Intensitäts- und Härteverhältnis der darin enthaltenen Komponenten. In der rechten Hälfte von Fig. 1 ist der Verlauf der Ionisierungsstärke q in der Erdatmosphäre angegeben, rein formal kann man diese Kurve auch in die homogene Atmosphäre übertragen, es ergibt sich wieder ein Maximum in der äquivalenten Höhe. Diese Kurve stellt aber nicht mehr den Verlauf der Ionisierungsstärke dar, denn die Intensitätskurve ist eine Exponentialfunktion, die differenziert oder mit dem Druck umgerechnet wieder eine Exponentialfunktion ergibt, weil in einer homogenen Atmosphäre das Druckverhältnis zu der Ionisationskammer konstant ist. Wie man aus der Gleichung dieser Kurve ersieht, bedeutet sie, abgesehen von einem konstanten Faktor $1/p_0$, die Kurve der *mit* dem Druck p, also *der von der Strahlung durchsetzten Schichtdicke, multiplizierten Intensität* J. Folgt der Intensitätsverlauf $J(x)$ einer homogenen Strahlung beim Durchsetzen eines homogenen Mediums x nicht einer Exponentialfunktion, sondern einer mehr oder weniger ähnlichen Funktion, so bleibt bei der Bildung des

[1]) H. Hellmann, Dissertation, Stuttgart 1929; Ann. d. Phys. (5) **2**, 707, 1929.

Produktes $x \cdot J(x)$ der typische Verlauf mit dem Maximum. Liegt eine aus verschiedenen Komponenten zusammengesetzte Strahlung vor, so ist der Gang einer Analyse der, daß der gemessene Intensitätsverlauf zuerst „deformiert" wird, wie wir diese Multiplikation von Intensität und durchsetzter Schichtdicke bezeichnen wollen; in die bei einer solchen deformierten Intensitätskurve auftretenden Maximas hat man dann die „deformierten Elementarfunktionen", womit wir den deformierten Intensitätsverlauf einer homogenen Strahlung bezeichnen wollen, einzupassen.

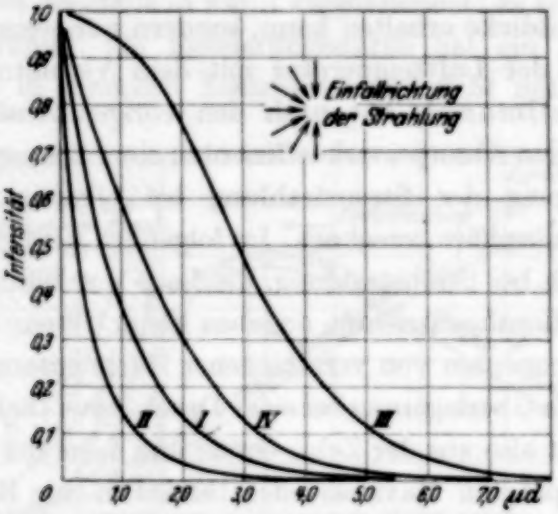


Fig. 2. Die Absorptionsfunktionen mit (III, IV)- und ohne (I, II)-Streustrahlung bei senkrechter (I, III)- und allseitiger (II, IV)-Einfallsrichtung der Strahlung.

Eine Zusammenstellung von Absorptionsfunktionen findet sich bei W. Kramer[1]); es sind dies die in Fig. 2 mit I bezeichnete Exponentialfunktion, eine von H. Kulenkampff[2]) berechnete Funktion bei Streustrahlung, Kurve II, sowie diese beiden Kurven umgerechnet auf allseitig gleichmäßigen Einfall der Strahlung von links, Kurven III und IV; die letztere nach W. Kramer. Es ist in diesem Bilde jeweils aufgetragen der Intensitätsverlauf der Strahlung in Funktion von μd, wo μ der Absorptionskoeffizient ist, gemessen in einer beliebigen Einheit der durchsetzten Schichtdicke d bei gleichmäßiger Massenverteilung; in welchen Grenzen die Annahme zulässig ist, daß auch die Kurven II und IV mit Streustrahlung bei verschiedenen Werten von μ ihre gleiche Gestalt behalten, wird erst im nächsten Abschnitt betrachtet. Die Kurven dieser Zusammenstellung zeigen zwei Extremfälle der Absorption einer Wellenstrahlung, einerseits

[1]) W. Kramer, Dissertation, Stuttgart 1930; erscheint in ZS. f. Phys.
[2]) H. Kulenkampff, Phys. ZS. **30**, 561, 1929.

reine Photoionisation (I und III), andererseits reine Comptonstreuung (II und IV); man sieht aus der Figur, daß die Exponentialfunktion I zwischen den Kurven II und IV verläuft, welche für eine Anwendung auf die Ultrastrahlung in Betracht kommen. Wir rechnen nun die vier Elementarfunktionen um, so wie wir sie für eine Analyse brauchen; d. h. wir bilden für jede das Produkt aus Intensität und durchsetzter Masse, also $\mu d \cdot J(\mu d)$, da μd ein Maß für die durchsetzte Masse ist und es auf Absolutwerte nicht ankommt. Es ergeben sich dann die deformierten Kurven mit den Maximas in Fig. 3; abgesehen von den verschiedenen Höhen, die unwesentlich sind,

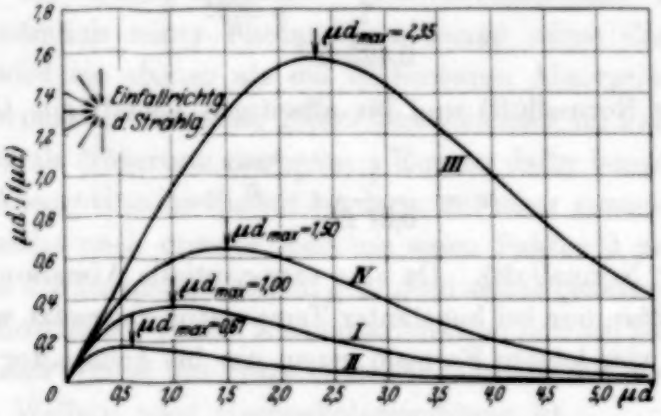


Fig. 3. Die „deformierten" Absorptionsfunktionen von Fig. 2.

liegt jedes Maximum an einer anderen Stelle μd, so daß wir für die Berechnung der Absorptionskoeffizienten aus ihrer Lage folgende Beziehungen für Strahlen verschiedener Härte erhalten:

I	Exponentialfunktion	$\mu d_{\max} = 1{,}00$
II	Exponentialfunktion allseitig	$\mu d_{\max} = 0{,}61$
III	Kulenkampfffunktion	$\mu d_{\max} = 2{,}35$
IV	Kramerfunktion allseitig	$\mu d_{\max} = 1{,}50$

je nachdem dabei die Schichtdicke d in Kilometer Normalluft, Millimeter Quecksilber oder Meter Wasser angegeben wird, ergibt sich auch die Dimension des Absorptionskoeffizienten μ. Zum Vergleich mit dem eingangs betrachteten Beispiel hat man wie dort $d_{\max} = H e^{-\frac{h_{\max}}{H}}$ zu setzen, um für den Fall der einfachen Exponentialfunktion aus Gleichung I die Formel von Ph. Lenard

$$\mu = \frac{1}{H} e^{+\frac{h_{\max}}{H}}$$

(pro Kilometer Normalluft) wieder zu erhalten. Außerdem ergibt sich auf diese Weise bei allseitigem Strahleneinfall aus Gleichung II der von H. Hellmann analytisch berechnete Wert

$$\mu = \frac{1}{1{,}64\,H} \cdot e^{+\frac{h_{max}}{H}}$$

(pro Kilometer Normalluft). Zu diesen beiden Formeln fügen wir noch zwei weitere hinzu für die Fälle, in welchen der Einfluß der Streustrahlung berücksichtigt wird, und zwar für senkrechten Einfall aus Gleichung III

$$\mu = \frac{1}{0{,}425\,H} e^{+\frac{h_{max}}{H}}$$

(pro Kilometer Normalluft) und für allseitigen Einfall aus Gleichung IV

$$\mu = \frac{1}{0{,}67\,H} e^{+\frac{h_{max}}{H}}$$

(pro Kilometer Normalluft). Da eine exponentielle Abnahme der Dichte in der Atmosphäre nur bei konstanter Temperatur angesetzt werden kann, so gelten diese vier letzten Formeln genau nur bei konstanter Temperatur

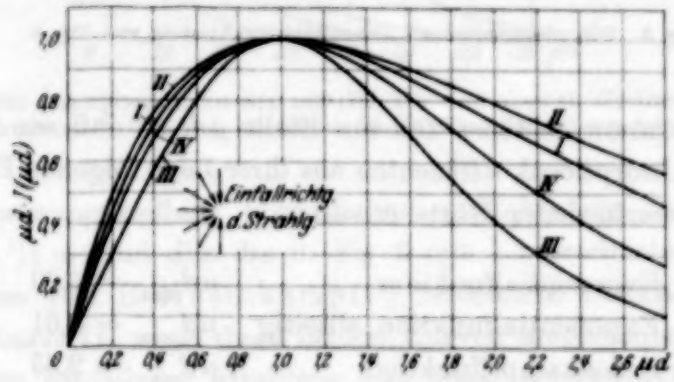


Fig. 4. Die normierten Elementarfunktionen.

in der ganzen Atmosphäre; diese Formeln sind also spezieller als die vier vorhergehenden, welche man für die richtige Berechnung des Absorptionskoeffizienten verwendet. Es ist wichtig, zu beachten, daß bei der Umrechnung von einseitigem zu allseitigem Strahleneinfall die Lage der Maxima bei gleichen Absorptionskoeffizienten, oder umgekehrt der Wert der Absorptionskoeffizienten bei gegebener Lage eines Maximums, sich im Verhältnis 1,00/0,61 = 1,64 oder 2,35/1,50 = 1,57 ändert, während unter gleichen Bedingungen für den Strahleneinfall mit bzw. ohne Streustrahlung ein

Faktor 1,50/0,61 = 2,46 oder 2,35/1,00 = 2,35 auftritt. Um die gegenseitige Abweichung der vier Elementarfunktionen deutlich zu sehen, sind die deformierten Kurven in Fig. 4 so dargestellt, daß alle Maxima in dem Punkt $\mu d = 1{,}00$ und $\mu d \cdot J\,(\mu d) = 1{,}00$ liegen. Wiederum verläuft die gewöhnliche Exponentialfunktion I zwischen den beiden für eine Anwendung in Frage kommenden Kurven II und IV. Man sieht außerdem, daß der wesentliche Unterschied zwischen diesen beiden letzten Kurven in der Breite des Maximums und in dem verschieden steilen Abfall zu großen Werten von μd besteht. Bisher haben wir diese Elementarfunktionen als Extremfälle der Absorption einer monochromatischen Wellenstrahlung angesehen, nämlich reiner Photoionisation und reiner Comptonstreuung. Aber man wird sie ebenso als die elementaren Absorptionskurven einer primären Korpuskularstrahlung gelten lassen können, im Falle der Streuung natürlich nur als Näherung, bis genaue Kurven dafür berechnet sind. Der berechnete Absorptionskoeffizient ist dann mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, welche nach unserer Meinung einen Faktor 2 nicht übersteigen kann. Wenn der Intensitätsverlauf genügend sicher gemessen werden kann, so läßt sich feststellen, welche Elementarfunktion ihm am besten entspricht; damit wird sich einmal die Frage entscheiden lassen, ob die Ultrastrahlung primär eine Wellen- oder Korpuskularstrahlung ist.

2. Als *Anwendung dieser Methode* versuchen wir eine Analyse der Intensitätskurve der Ultrastrahlung in der Erdatmosphäre; nach dem Rezept des vorigen Abschnittes müssen wir zunächst eine deformierte Intensitätskurve $m \cdot J$ bilden, indem wir an jeder Stelle die gemessene Intensität J mit der Masse m der von der Strahlung durchsetzten Schicht multiplizieren. Der Verlauf der Intensitätsmessungen, welche wir verwenden, ist in Fig. 5 dargestellt; von einer Höhe von 243 mm Quecksilber (= 8,9 km) ab bis zu 22,2 mm Quecksilber (= 24,8 km) sind die Ergebnisse der Ballonregistrierungen von E. Regener vom 12. August 1932 eingezeichnet, und zwar die Werte nach der Bestimmung des Umrechnungsfaktors auf Luft von Normaldruck (scheinbarer Grenzwert $J_\infty = 333$ Ionenpaare/cm³ sec Atm. Luft); von 232 mm Quecksilber (= 9,4 km) bis Normaldruck die Werte nach den Messungen von W. Kolhörster[1]); beide Kurven schließen sich völlig aneinander an. Bei jedem gemessenen Druck ist nun der zugehörige gemessene Wert der Intensität zu multiplizieren mit der Masse, die von der Strahlung durchsetzt wurde; da es dabei auf Absolutwerte nicht ankommt, so multiplizieren wir einfach mit dem Druck, denn

[1]) W. Kolhörster, Probleme der kosm. Physik V, 55, 1924.

dieser ist der darüberliegenden Masse proportional. Das Ergebnis dieser Umrechnung ist die zweite Kurve in Fig. 5; sie stellt also den deformierten Intensitätsverlauf in Abhängigkeit vom Druck dar. Zum Vergleiche sind die Ergebnisse von zwei neuen Ballonregistrierungen von E. Regener vom 8. Januar und vom 9. März 1933[1]) in diese deformierte Kurve eingezeichnet. Der letzte Aufstieg führte nicht nur in noch größere Höhen als die anderen, und zwar bis zu 18 mm Hg Druck, sondern erlaubte auch am unteren Ende der Registrierplatte, also bei großen Drucken, eine brauchbare

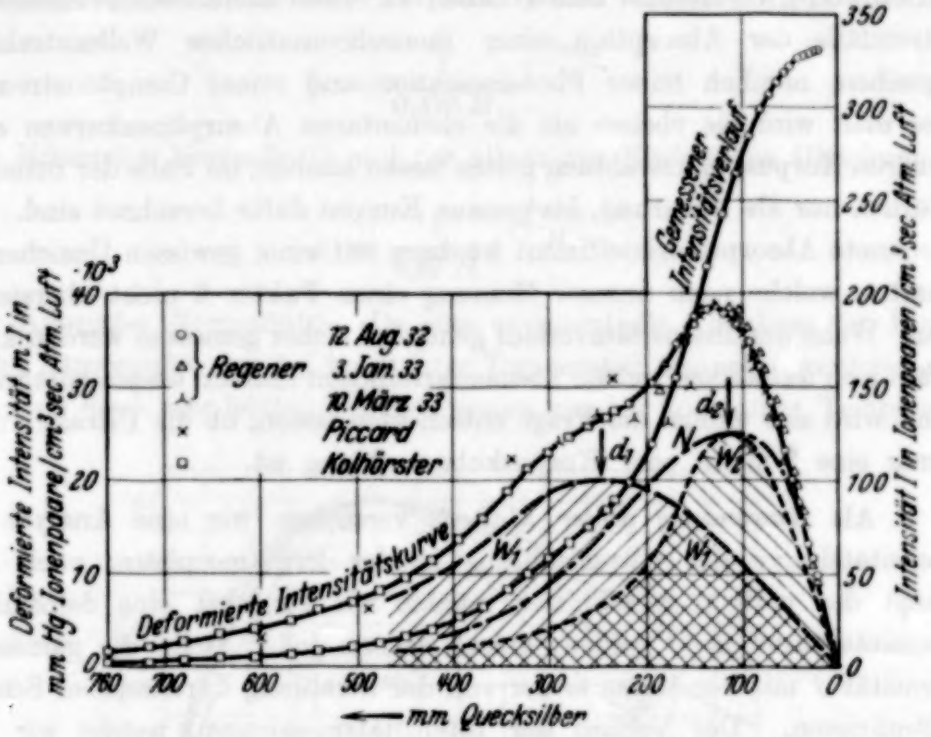


Fig. 5. Intensitätsverlauf und Komponenten W_1 und W_2 der Ultrastrahlung in der Erdatmosphäre.

Ausmessung. Schließlich sind auch die Ergebnisse der Messung von A. Piccard und E. Cosyns[2]) aufgetragen, und zwar ebenso wie die neuen Messungen von E. Regener zum besseren Vergleich in der Weise, daß die Maximalwerte der Ordinaten der deformierten Intensitätskurve, die alle etwa bei 125 mm Hg liegen, an den Maximalwert des Aufstieges vom 12. August 1932 angepaßt sind. Da es bei unserer Analyse nur auf die Gestalt der deformierten Intensitätskurve ankommt, so brauchen wir die genauen Kapazitätswerte und Umrechnungsfaktoren auf 1 Atm. Luftdruck der

[1]) Noch nicht veröffentlicht.
[2]) A. Piccard u. M. Cosyns, C. R. **195**, 604, 1932.

Meßkammern für die neuen Messungen nicht zu kennen; es genügt, daß sie für die erste Messung von E. Regener vom 12. August 1932 und für die Messungen von W. Kolhörster bekannt sind. Nach den Betrachtungen des vorhergehenden Abschnittes erwarten wir für jede Komponente, welche in der Strahlung enthalten ist, ein Maximum oder einen Buckel in der Kurve. Solche Maximas oder Buckel finden wir hier zwei; ein außerordentlich markantes, das in allen Messungen auftritt, bei etwa 120 mm Hg, und ein zweites bei etwa 240 mm Hg, was Höhen von 13 km und 8 km in der Atmosphäre entspricht, berechnet nach den Tabellen von A. Angot und A. de Quervain[1]) für einen Bodendruck von 740 mm Hg und einen Temperaturverlauf, welcher in größeren Höhen den Monatsmittelwerten entspricht. Es ist bemerkenswert, daß der untere Buckel gerade in dem Gebiet liegt, welches dem Übergang von der Troposphäre in die Stratosphäre entspricht; vielleicht sind mit diesem Übergang Änderungen der Verhältnisse verbunden, welche die Ausbildung der Sekundärstrahlen bedingen. Außer diesen beiden starken Maximis existiert ein dritter Buckel *M* bei etwa 500 bis 600 mm Hg, der am deutlichsten in einer Kurve von A. Wigand[2]), welche den Ionengehalt der freien Atmosphäre darstellt, zwischen 1 bis 4 km Höhe ausgeprägt ist; man kann ihn auch in der von K. Büttner[3]) angegebenen gemittelten Intensitätskurve bei einer Deformation finden; es bleibt aber eine gewisse Unsicherheit bestehen wegen der Trennung des Anteils der radioaktiven Strahlung der Emanation, welche in der Luft enthalten ist. Bevor irgendwelche Berechnungen auf Grund dieser Maxima angestellt werden, muß man daran erinnern, daß bei allen Messungen mit Ionisationskammern scheinbar ein gewisses Sättigungsdefizit vorhanden ist, insofern als sich gezeigt hat, daß die Umrechnungsfaktoren der Meßkammern von hohen Drucken auf Normaldruck eine Abhängigkeit von der Intensität aufweisen, derart, daß bei größeren Intensitäten zu kleine Werte gegenüber geringeren Intensitäten gemessen werden. Obwohl dieser Gang für die Instrumente, deren Meßergebnisse wir hier zugrunde gelegt haben, nicht bekannt ist, im übrigen auch nicht seine Ursache, so ist ein wesentlicher Einfluß auf die Maximas kaum möglich, denn sonst wäre die allgemeine Übereinstimmung aller Ergebnisse, welche unter den verschiedensten Bedingungen, Drucken und Temperaturen gewonnen wurden, nicht möglich. Da man für Unstetigkeiten in dieser

[1]) A. Angot, Tafeln zur barometrischen Höhenberechnung, erweitert von A. de Quervain. 1904.

[2]) A. Wigand, Phys. ZS. **25**, 445, 1924; Fig. 2, Kurve III auf S. 541.

[3]) K. Büttner, Handb. d. Experimentalphys. Bd. 25, [1], S. 499.

Abhängigkeit von der Intensität keine Anhaltspunkte hat, so kann man sich durch eine Zeichnung leicht überzeugen, daß selbst bei einem Intensitätsverlust von 50% in den größten Höhen nur eine geringfügige Verschiebung der Maximas um einige Millimeter Hg eintritt, denn nur Unstetigkeiten gerade an den Stellen der Maximas können ihre Lage stark verändern. Ebenso findet man, daß die Restionisation, sofern sie nur klein ist gegenüber der Intensität der Höhenstrahlung, gar nicht bekannt zu sein braucht, weil sie dann ebenfalls keinen Einfluß auf die Lage der Maximas hat.

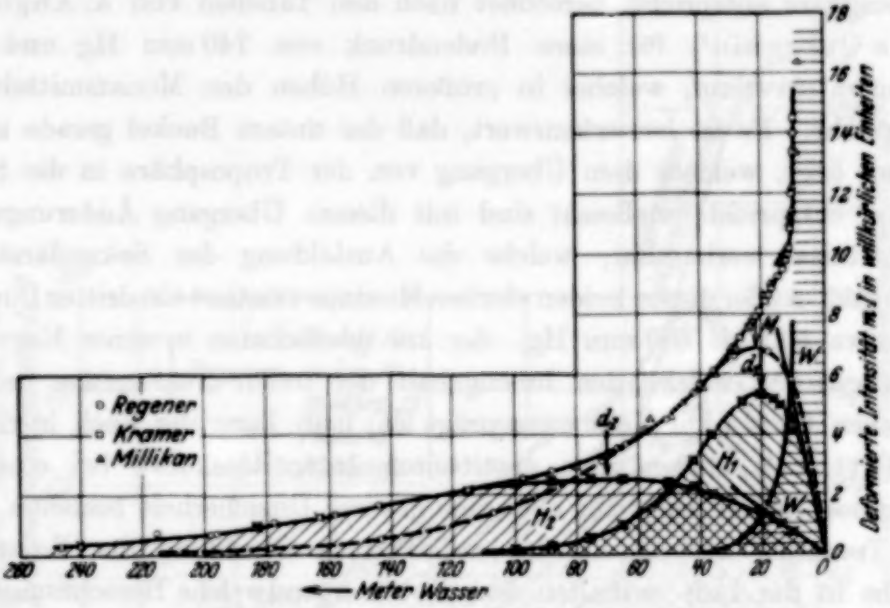


Fig. 6. Die harten Komponenten H_1 und H_2 der Ultrastrahlung in großen Wassertiefen.

Gleichsam zur Probe haben wir nach unserer Methode auch die Messungen analysiert, welche von E. Regener[1]) im Bodensee bis 250 m Wassertiefe und von W. Kramer[2]) im Alpsee bis 20 m Wassertiefe erhalten wurden. Es ist klar, daß das Ergebnis unserer Berechnungen gegenüber der schon von W. Kramer ausgeführten Analyse nichts wesentlich Neues bieten kann, wenn die Voraussetzungen die gleichen sind, deren wichtigste in der Verwendung der von W. Kramer auf allseitig gleichmäßigen Einfall der Strahlung von oben integrierten, schon früher besprochenen Funktion von Kulenkampff besteht. Bei diesen Messungen im Wasser ist die Temperatur immer dieselbe, es sind also dadurch keine Einflüsse auf das Meßinstrument und damit auf den Intensitätsverlauf zu befürchten. Somit können wir aus dem plötzlichen Abbiegen des anfänglich so steilen Abfalls

[1]) E. Regener, ZS. f. Phys. **74**, 433, 1932; Phys. ZS. **34**, 306, 1933.
[2]) W. Kramer, a. a. O.

der *deformierten* Intensitätskurve $m \cdot J$ in Fig. 6 von $m = 11{,}8$ m gesamter Wassertiefe ab (+ Luftäquivalent), das am stärksten bei etwa 13,5 m ist und sich bis über 50 m Wassertiefe erstreckt, die Existenz einer bestimmten Komponente der Ultrastrahlung vermuten, welche in einer Wassertiefe von etwa 20 m ihr Maximum hat, das aber wegen anderen Komponenten nur als flacher Buckel auftritt. Dieser Knick ist auch in den Messungen von R. A. Millikan und G. H. Cameron[1]) zu erkennen, welche wir ebenfalls in die Figur eingezeichnet haben. Damit die beiden Kurven im Gebiete von 40 bis 80 m gesamter Wassertiefe übereinstimmen, ist es nötig, für die Restionisation der Messungen von R. A. Millikan den Wert von $0{,}9\,J$ anzusetzen, während R. A. Millikan einen Wert von $1{,}2\,J$ annimmt. Wie man sieht, decken sich die beiden Kurven dann in ihrem weiteren Verlaufe nur in grober Näherung, von 20 bis 10 m gesamter Wassertiefe liegen die Punkte von R. A. Millikan und G. H. Cameron oberhalb, im Gebiete von 10 bis 9 m gesamter Wassertiefe dagegen unterhalb der Meßpunkte von W. Kramer. Wir wollen unsere Analyse der Intensitätskurve in diese geringe Wassertiefe nicht fortsetzen, brauchen also diese Diskrepanz nicht weiter zu beachten. Es genügt, zu sehen, daß die deformierte Intensitätskurve auch bei R. A. Millikan und G. H. Cameron bei dem Meßpunkte 13,56 m gesamter Wassertiefe eine starke Ausbiegung zeigt bis zu 24,48 m; leider kann man aus den Messungen von E. Steinke[2]) darüber nichts entnehmen, weil zu wenig Meßpunkte in dieser Wassertiefe liegen. Betrachtet man den Gesamtverlauf der deformierten Intensitätskurve, und bedenkt, daß sie im Gebiet von 0 bis 10 m Wassertiefe noch auf den 20fachen Wert gegenüber dem höchsten gezeichneten Punkt ansteigt, so findet man, daß keine der vier Elementarfunktionen allein auf diesen Gesamtverlauf paßt. Versucht man, eine Kulenkampff-Kramersche Funktion (Fig. 8, Kurve IV) so zu legen, daß ihr Maximum auf die deformierte Intensitätskurve bei etwa 20 m Wassertiefe zu liegen kommt, dann ist der Abfall dieser Funktion nach größeren Wassertiefen so stark, daß fast die ganze gemessene Intensität von etwa 50 m an einer härteren Komponente zugehören muß, worauf auch eine Änderung im Verlauf der deformierten Intensitätskurve zwischen 50 und 70 m hinweist. Da aber alle Elementarfunktionen vom Ursprung des Koordinatensystems ausgehen müssen, sich überhaupt nur durch verschiedene Ordinaten- und Abszissenmaßstäbe unterscheiden, so müssen wir dieser Komponente eine kleinere Intensität zuschreiben, so daß die restliche Intensität wieder einer Elementar-

[1]) R. A. Millikan u. G. H. Cameron, Phys. Rev. **37**, 249, 1931.
[2]) E. Steinke, ZS. f. Phys. **58**, 186, 1929.

funktion entspricht; wir gelangen dadurch auf eine Zerlegung in zwei harte Komponenten, von E. Regener mit H_1 und H_2 bezeichnet, deren Summe von etwa 30 m gesamter Wassertiefe an genau dem gemessenen Intensitätsverlauf entspricht; die Maxima dieser beiden Komponenten liegen bei 19 bzw. 70 m gesamter Wassertiefe, das Intensitätsverhältnis beim Eintritt in die Atmosphäre der Erde wird durch die Neigungen der beiden deformierten Elementarfunktionen im Ursprung angegeben und beträgt etwa $H_1 : H_2 = 6 : 1$; die weicheren Komponenten sind nicht getrennt. Aus der Lage der Maxima berechnen wir nach der Formel IV im ersten Abschnitt aus $\mu d_{max} = 1{,}50$ die Werte $\mu_1 = 0{,}079\ m^{-1}\ H_2O$ für $d_{max} = 19$ m H_2O und $\mu_2 = 0{,}021\ m^{-1}\ H_2O$ für $d_{max} = 70$ m H_2O in Übereinstimmung mit den genaueren Werten $\mu_1 = 0{,}0751\ m^{-1}\ H_2O$ und $\mu_2 = 0{,}0209\ m^{-1}\ H_2O$ von W. Kramer.

Es ist wichtig, dieses Ergebnis mit dem zu vergleichen, welches R. A. Millikan und G. H. Cameron aus der Analyse ihrer Messungen erhielten. Trotz einer scheinbaren Übereinstimmung der Resultate besteht ein grundsätzlicher Unterschied deshalb, weil Millikan für seine Analyse die allseitige Exponentialfunktion verwendet, also den Einfluß der Streustrahlung vernachlässigt. Millikan und Cameron finden unter dieser Voraussetzung, daß ihre Intensitätsmessungen von 40 bis 80 m Wassertiefe genau durch einen einzigen Absorptionskoeffizienten $\mu = 0{,}028\ m^{-1}\ H_2O$ angegeben werden können. Diesen Wert vergleichen Millikan und Cameron mit dem Näherungswert $0{,}0188\ m^{-1}\ H_2O$, welchen E. Regener aus den letzten Punkten seiner Messungen angegeben hat, der jetzt nach der genaueren Analyse von W. Kramer wie erwähnt $0{,}0209\ m^{-1}\ H_2O$ beträgt, und äußern die Meinung, daß diese Werte in Anbetracht der Unsicherheit von $0{,}2\ J$ in ihrer Bestimmung der Restionisation in bester Übereinstimmung sind. Wir haben in der Fig. 6 eine deformierte allseitige Exponentialfunktion mit einem Absorptionskoeffizienten $\mu = 0{,}028\ m^{-1}\ H_2O$ eingezeichnet, es ist die gestrichelt gezeichnete Kurve mit dem Maximum M; in der Tat paßt diese Kurve sich dem Intensitätsverlauf von 40 bis 70 m gut an, keineswegs aber dem Gesamtverlauf bis 250 m Wassertiefe; es bleibt auch hier ein Rest für eine härtere Komponente. Das Maximum M dieser deformierten Elementarfunktion liegt nahe dem Maximum d_1 der Komponente H_1; wir sind der Meinung, daß es richtiger ist, den Absorptionskoeffizienten $0{,}028\ m^{-1}\ H_2O$ mit dem Werte $0{,}079\ m^{-1}\ H_2O$ von H_1 zu vergleichen und stets zu beachten, daß Absorptionskoeffizienten, welche mit Hilfe der allseitigen Exponentialfunktion gewonnen werden, durch Multiplikation mit dem Faktor $1{,}50 : 0{,}61 = 2{,}5$ in die entsprechenden Werte bei Be-

rücksichtigung der Streustrahlung übergehen. Man ist geneigt, die Tatsache, daß sich die gemessene Intensitätskurve so genau in zwei Kulenkampff-Kramersche Funktionen aufteilen läßt, als einen Beweis für die Wellennatur dieser Komponenten anzusehen und erinnert sich hierbei an eine Mitteilung von J. H. Jeans[1]), wonach diese Absorptionskoeffizienten mit den theoretischen Absorptionskoeffizienten übereinstimmen, welche sich nach einer Formel von O. Klein und Y. Nishina[2]) bei der Streuung an Kern- und Hüllenelektronen ergeben, wenn die Wellenlängen der Strahlen aus der Zerstrahlung von Wasserstoff und Helium berechnet werden; dies ist ein höchst überraschender Zusammenhang, der nur dadurch ein wenig getrübt wird, daß die neuerdings nachgewiesene Existenz von positiven Partikeln auf noch unbekannte Prozesse hinweist. Die Übereinstimmung dieser Kurven ist aber auch als Beweis dafür anzusehen, daß die Annahmen, welche H. Kulenkampff seinen Berechnungen zugrunde legt, bei diesen beiden härtesten Komponenten den wirklichen Verhältnissen entsprechen; insbesondere handelt es sich hier um die Frage, ob man für alle Streuprozesse mit einer mittleren Wellenlängenänderung rechnen darf und ob dafür der Faktor 1,43, den H. Kulenkampff als mittlere Wellenlängenänderung aus dem häufigsten Streuwinkel der Elektronen berechnet, richtiger ist als ein Faktor 2, welcher von R. A. Millikan nach Comptons Streuformel aus den Energieverhältnissen bzw. als der Faktor 4, der von L. H. Gray[3]) ebenfalls nach dem Energieumsatz aus der Formel von Klein-Nishina berechnet wurde. Bei einer so großen Wellenlängenänderung wie der letzteren folgen natürlich nur wenige Streuprozesse aufeinander, so daß als Elementarfunktion für den Intensitätsverlauf, in Näherung natürlich, die allseitige Exponentialfunktion genommen werden kann.

Wenn wir jetzt versuchen, in der Analyse der Höhenmessungen fortzufahren, so ist der nächste Schritt nach dem Aufsuchen der Maxima in der deformierten Intensitätskurve die Zerlegung dieser Kurve in ihre deformierten Elementarfunktionen. Wir nehmen gleich vorweg, daß eine Zerlegung wie bei den Wassermessungen allein mit Hilfe der deformierten Elementarfunktionen, die wir am Schluß des ersten Abschnittes besprochen haben, nicht gelingt. Wir werden aber sehen, daß dies nicht als ein Kriterium dafür angesehen werden darf, daß die Ultrastrahlung primär aus Elektronen besteht; denn es wird sich zeigen, daß die Funktion von Kulenkampff

[1]) J. H. Jeans, Nature **127**, 594, 1931.
[2]) O. Klein u. Y. Nishina, ZS. f. Phys. **52**, 853, 1929.
[3]) L. H. Gray, Proc. Roy. Soc. London (A) **122**, 647, 1929.

für eine weiche Wellenstrahlung nicht mehr streng gilt. Sieht man zunächst von dem Buckel bei 240 mm Hg in der deformierten Intensitätskurve von Fig. 5 ab und setzt voraus, daß die Intensität dieser Komponente noch genügend groß ist, um einen solchen Buckel auszubilden, aber doch klein gegenüber der Intensität der weichen Komponente, mit anderen Worten, daß der ganze Intensitätsverlauf im wesentlichen einer einzigen, weichen, aber sehr intensiven Komponente angehört, so gelingt es, eine deformierte Kulenkampff-Kramer-Funktion IV so zu legen, daß sie im großen und ganzen gut der gemessenen Kurve folgt. Das Maximum kommt etwa bei 180 mm Hg zu liegen, was einem Absorptionskoeffizienten $(\mu/\varrho) = 8{,}5 \cdot 10^{-3}$ cm^2/g entspricht, und die Intensität an der Erdoberfläche wird etwa 0,65 Ionenpaare/cm^3 sec Atmosphäre Luft; natürlich bleibt eine Abweichung an der Stelle des Buckels, und vor allem zeigt sich eine systematische Abweichung nach großen Höhen, indem die gemessenen Werte weit unter den berechneten liegen. Trotz dieser verhältnismäßig guten Anpassung einer deformierten Elementarfunktion an die ganze gemessene Kurve läßt sich diese Annahme einer einzigen Komponente nicht halten, und zwar nicht nur deshalb, weil man den Buckel in der Mitte nicht einfach übergehen kann, sondern weil bei einer so weichen Strahlung die Kulenkampffsche Funktion einen anderen Verlauf haben muß als bei einer harten Strahlung. Ausgehend von den beiden Maxima bei 120 bzw. 240 mm Hg haben wir deshalb versucht, zwei deformierte Elementarfunktionen einzupassen, welche durch Maßstabänderungen ineinander übergehen und als Summe den gesamten deformierten Intensitätsverlauf ergeben. Dieser Versuch ergibt zwei weiche Komponenten, welche E. Regener mit W_1 und W_2 bezeichnet hat, mit Maxima bei $d_1 = 240$ mm Hg und $d_2 = 115$ mm Hg, ihr Verlauf ist in Fig. 5 eingezeichnet. Verwenden wir wieder die Beziehung $\mu d_{max} = 1{,}50$ zur Berechnung des Absorptionskoeffizienten, so ergibt sich für diese weichen Komponenten $\mu = 0{,}013$ mm^{-1} Hg und $\mu_2 = 0{,}0062$ mm^{-1} Hg, eine Umrechnung auf Luft nach dem spezifischen Gewicht oder einfacher aus der Höhe $H = 8{,}0$ km der homogenen Atmosphäre, welche 760 mm Hg entspricht, ergibt in Luft die Werte[1])

$$\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{W_1} = 4{,}6 \cdot 10^{-3}\,\text{cm}^2\,\text{g}^{-1} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{W_2} = 9{,}6 \cdot 10^{-3}\,\text{cm}^2\,\text{g}^{-1}.$$

Das Intensitätsverhältnis der beiden Komponenten beim Eintritt in die Atmosphäre dürfte etwa $W_2 : W_1 = 2 : 1$ sein. Es ist aber notwendig,

[1]) Die abweichenden Angaben bei E. Regener, a. a. O., beziehen sich auf die unzerlegte Kurve in Fig. 5.

sich zu überlegen, wie weit die Anwendung der Beziehung $\mu d_{max} = 1{,}50$ für eine so weiche Strahlung richtig ist. Zu diesem Zwecke haben wir in Fig. 5 eine normale deformierte Kulenkampff-Kramer-Funktion N so eingezeichnet, daß ihr Maximum auf das Maximum d_2 der von uns bestimmten Komponente W_2 zu liegen kommt. Man sieht, oberhalb wie unterhalb des Maximums weichen beide Kurven voneinander ab, die Normalfunktion ist viel breiter; da beide Komponenten W_1 und W_2 einander ähnlich sind, gilt dasselbe auch für die Kurve W_1. Diese Abweichungen lassen sich erklären, obwohl eine genaue Berechnung der Elementarfunktion für eine so weiche Strahlung nicht vorliegt. Dafür würde sich auch kein allgemein gültiger Verlauf angeben lassen, sondern je weicher die Strahlung wird, um so mehr nähert sie sich einer Exponentialfunktion. Damit erhalten wir eine Erklärung für die Abweichung bei größeren Drucken, also größeren Schichtdicken. Schon die normale Kulenkampffsche Kurve für harte Strahlen läßt sich bei großen Schichtdicken, etwa bei $\mu d = 10$ durch eine Exponentialfunktion darstellen; je weicher die Strahlung ist, um so früher wird dies möglich. Aber gleichzeitig gelten die Voraussetzungen, welche H. Kulenkampff einführen mußte, damit eine erste Berechnung überhaupt möglich war, nicht mehr; denn bei weichen Streugliedern findet die Streuung schon unter sehr großen Winkeln statt und nicht mehr, wie H. Kulenkampff ansetzte, in Richtung des primären Quants. Solange nun der exponentielle Abfall erst bei größeren Werten als $\mu d_{max} = 1{,}50$ einsetzt, solange wird sich auch das Maximum der deformierten Intensitätskurve nicht verlagern, abgesehen von einer Änderung, welche durch die Umrechnung auf allseitige Inzidenz zustande kommt. Wie groß diese Änderung ist, läßt sich allgemein nicht angeben, im Grenzfall kann sich die Verschiebung allenfalls bis $\mu d_{max} = 0{,}61$, der Lage ohne Streustrahlung, erstrecken. Im vorliegenden Falle gelten die Voraussetzungen von Kulenkampff noch für die ersten Streuglieder, etwa bis zum zweiten oder dritten; erst bei den höheren Streugliedern werden sie ungültig. Da der Einfluß der höheren Streuglieder bei etwa $\mu d = 3$ bis 4 wirksam wird, so dürfte die Verkleinerung für den Wert von $\mu d_{max} = 1{,}50$ etwa 10% betragen, in welchem Maße dann auch die berechneten Absorptionskoeffizienten von W_1 und W_2 zu verkleinern sind. Während der stärkere Abfall der deformierten W-Funktion nach größeren Schichtdicken auf diese Weise zu erklären ist, dürfte die Abweichung nach großen Höhen durch den auffallenden Verlauf der Intensität in großen Höhen bedingt sein, welcher sich bei den Ballonregistrierungen von E. Regener ergab: Die Intensität wird konstant bis zu 18 mm Hg

und scheint sich einem Grenzwert von 333 Ionenpaaren/cm³ sec 1 Atm. Luft zu nähern.

Für ein solches Verhalten gibt es verschiedene Ursachen, welche wahrscheinlich alle gleichzeitig wirksam sind. Nach E. Steinke und H. Schindler[1]) ergeben sich Kurven von ähnlichem Aussehen wie die vorliegende Intensitätskurve, wenn die Ultrastrahlung beim Übergang von einem Medium in ein anderes gemessen wird, z. B. von Luft in Wasser, von Eisen in Blei usw. T. H. Johnson[2]) hat diesen „Übergangseffekt" unter Annahme senkrecht auffallender Primärstrahlung berechnet und volle Übereinstimmung mit den von E. Steinke und H. Schindler gemessenen Werten gefunden. Im Falle des Eintritts der Ultrastrahlung in eine homogene Atmosphäre geht dieser Effekt an der scharfen Grenzfläche in einen „Anstiegseffekt" über, weil die primäre Wellenstrahlung vom Vakuum in Luft übergeht. Dieser Anstiegseffekt besteht darin, daß mit der Ionisationskammer die volle Intensität der Wellenstrahlung erst dann gemessen wird, wenn die Strahlung bereits eine bestimmte Schichtdicke durchsetzt hat, welche gleich der Reichweite der Sekundärelektronen ist. Da die Primärstrahlung jedoch durch Absorption geschwächt wird, ist an dieser Stelle ein Maximum in der Intensitätskurve (nicht deformiert!) zu erwarten. R. A. Millikan glaubte die Wellennatur der Ultrastrahlung dadurch bewiesen zu haben, daß seine Ballonmessung bis 15,5 km Höhe nur ein Viertel der Intensität ergab, welche man bei einer Extrapolation der Kurve von W. Kolhörster in dieser Höhe hätte erwarten können. Abgesehen davon, daß diese Meßergebnisse von R. A. Millikan nicht bestätigt worden sind, dürfte nach der Angabe von H. Kulenkampff dieses Maximum der Intensität erst bei $\mu d = 0{,}1$ liegen, also in weit größeren Höhen, als von R. A. Millikan erreicht wurden; für die beiden weichen Komponenten würden diese Maximas etwa bei $d_1 = 16$ mm Hg und $d_2 = 8$ mm liegen. Die Kurven III und IV in Fig. 2 sind aus diesem Grunde nur bis $\mu d = 0{,}1$ eingezeichnet, zu kleineren Werten findet ein etwa linearer Abfall gegen 0 statt. Schließlich hat H. Kulenkampff[3]) neuerdings darauf hingewiesen, daß auch dieser normale Verlauf durch die Krümmung der Sekundärelektronen im Magnetfeld der Erde derart geändert wird, daß, statt eines Maximums mit etwa linearem Abfall der Intensität gegen die Grenze der Atmosphäre, ein solcher horizontaler Verlauf, wie er von E. Regener festgesetzt wurde, eintritt; genau lassen sich die Verhältnisse noch nicht übersehen, die

[1]) E. Steinke u. H. Schindler, ZS. f. Phys. **72**, 625, 1931.
[2]) T. H. Johnson, Phys. Rev. **41**, 545, 1932.
[3]) H. Kulenkampff, Naturwissensch. **21**, 25, 1933.

fehlende Umrechnung auf allseitigen Einfall der Elektronen wird den Einfluß des erdmagnetischen Feldes etwas mildern. Dies alles ist gewissermaßen ein Einfluß auf die Ordinate der Intensitätskurve, wir fügen eine weitere Erklärung hinzu, welche sich auf die Abszisse bezieht und bei unserer Methode nahe liegt. Bei der Bildung der deformierten Intensitätskurve ist die gesamte Masse vom Ursprungsort der Strahlung aus anzusetzen.

Vernachlässigt man einen Teil der von der Strahlung bereits durchsetzten Masse, dann gibt der deformierte Intensitätsverlauf natürlich erst in solchen Tiefen ein richtiges Bild, in denen die vernachlässigte Masse keine Rolle mehr spielt neben derjenigen, welche man kennt. Wenn wir nun in bezug auf die deformierte Intensitätskurve in Fig. 5, sagen, daß der Druck p kein Maß für die durchsetzte Masse ist, so soll das also nicht heißen, daß Fehler in der Druckmessung vorliegen, sondern es zeigt sich bei niederen Drucken eine bessere Übereinstimmung zwischen gemessener und berechneter Kurve, wenn an der „Grenze" der Atmosphäre noch eine Masse hinzugefügt wird, die derjenigen entspricht, welche in der Atmosphäre der Erde bei einem Drucke von etwa 7 mm Hg noch vorhanden ist; prozentual gibt dies dann einen großen Einfluß in der deformierten Intensitätskurve bei den niedersten gemessenen Drucken von etwa 20 mm Hg, bei hohen Drucken dagegen keine Änderung; wir fügen aber hinzu, daß die Übereinstimmung auch so keine vollständige wird, was man wegen den anderen Gründen auch nicht erwartet. Der gemessene Druck p ist demnach kein Maß für die gesamte von der Strahlung durchlaufene Masse, sondern nur für den Teil, welcher der Erdgravitation unterliegt. Die „Grenze" der Erdatmosphäre liegt nach La Roche etwa in einer Höhe, die gleich dem sechsfachen Erdradius ist; es gibt eine Reihe von Gründen dafür, daß auch außerhalb von ihr eine absorbierende Masse vorhanden ist, wir erwähnen z. B. nur das Zodiakallicht und die Interstellare Absorption des Lichtes. Folgen wir der Angabe von A. S. Eddington[1]), daß in unserem lokalen Sternsysteme die Dichte des interstellaren Raumes etwa 1 Partikel/cm^3 beträgt, so ergibt dies auf einem Wege von nur 1000 Lichtjahren schon 10^{21}, also etwa dieselbe Zahl von Teilchen pro Quadratzentimeter, die nach der barometrischen Höhenformel oberhalb von 50 km Höhe in der Erdatmosphäre enthalten sein sollen. Unsere Annahme einer zusätzlichen Masse von obengenannter Größenordnung ist also durchaus nicht unwahrscheinlich; damit kann eine Schwankung der Ultrastrahlung nach sternzeitlicher Periode auch ein Absorptionseffekt der Massen außerhalb der Erdatmosphäre sein. Man

[1]) A. S. Eddington, Der innere Aufbau der Sterne. S. 436ff. 1928.

frägt, ob es nicht möglich ist, irgendwelche Aussagen über weichere Komponenten zu machen, als wir festgestellt haben. Wie man aus der Untersuchung der Ausbreitung von Radiowellen weiß, liegt die nächste ionisierte Schicht, die Kenelly-Heaviside-Schicht, erst in etwa 80 bis 100 km Höhe; auch bei der Ausbreitung der längeren Wellen findet man keine tiefer liegende Schicht, welche eine stärkere Ionisierung zeigen würde, als unsere bekannten Komponenten der Ultrastrahlung bewirken können; auch die Ozonschicht kommt dafür nicht in Frage[1]). Daraus folgt, daß, wenn überhaupt weichere Komponenten existieren, sie im Vergleich zu den jetzt bekannten nur eine sehr kleine Intensität haben können. Insgesamt haben wir also am Erdboden im wesentlichen neben den beiden harten zwei, eventuell drei weiche Komponenten in der Ultrastrahlung, wobei ihre Intensitäten von ziemlich gleicher Größe sind. Dadurch dürfte der eigentümliche Gang des scheinbaren Absorptionskoeffizienten, den W. Kolhörster[2]) aus seinen Messungen berechnet hat, erklärt sein.

Wenn wir zum Schluß an die im vorhergehenden Teil bestimmten Absorptionskoeffizienten noch einige Rechnungen anschließen, indem wir z. B. mit Hilfe der Klein-Nishina-Formel die zugehörigen Wellenlängen angeben, so geschieht dies, um die verschiedenen Möglichkeiten zu erwägen, und mit allem Vorbehalt. Berechnen wir nach der Klein-Nishina-Formel Energie und Wellenlänge der einzelnen Komponenten, so ergeben sich verschiedene Werte, je nachdem die Kernelektronen bei der Streuung neben den Hüllenelektronen mitgerechnet werden oder nicht. Bezeichnet E die Energie, λ die Wellenlänge und α das Verhältnis $E/m_0 \cdot c^2$, wo m_0 die Elektronenmasse und c die Lichtgeschwindigkeit sind, so wird

(μ/ϱ)	Ohne Kernelektronen			Mit Kernelektronen		
	α	λ	E	α	λ	E
$4{,}6 \cdot 10^{-3}$ cm²/g	94	0,26 X-E.	$48 \cdot 10^6$ e Volt	243	0,099 X-E.	$125 \cdot 10^6$ e Volt
$9{,}6 \cdot 10^{-3}$ cm²/g	38	0,64 X-E.	$19 \cdot 10^6$ e Volt	101	0,24 X-E.	$51 \cdot 10^6$ e Volt

Die weichste Komponente der Ultrastrahlung ist hiernach nur etwa achtmal härter als die härteste γ-Strahlung von Th C'' ($\lambda = 4{,}7$ X-E.), während die härteste Komponente rund 150mal härter ist, so daß J. H. Jeans im letzten Falle wohl mit Recht die Kernelektronen bei der Streuung

[1]) E. Regener, Gerlands Beitr. z. Geophys. **24**, 70, 1929; H. Hellmann, a. a. O.; E. Lenz, Die elektrische Leitfähigkeit der unteren Stratosphäre. Im Erscheinen. 1933.

[2]) W. Kolhörster, Die Naturwissensch. **19**, 575, 1931.

voll mitgezählt hat. Bedenken wir, daß der Absorptionskoeffizient der weichen Komponenten um einige Prozente zu groß ist, also der Wert von α um ebensoviel zu klein, so ist die Übereinstimmung der Größe $\alpha = 38$ mit dem bekannten Wert $\alpha = 53$ ($E = 26 \cdot 10^6$ eVolt, $\lambda = 0{,}46$ X-E.), welcher dem Massendefekt bei der Bildung von Helium aus Wasserstoff entspricht, beachtenswert. Die Einwände von F. Soddy[1]) gegen die besonders von R. A. Millikan verteidigte These, wonach die Ultrastrahlung bei der Atombildung entsteht, sind gewiß nicht unberechtigt bei komplizierten Atomen; der Prozeß der Heliumbildung scheint dagegen nicht außerhalb des Bereiches der physikalischen Möglichkeiten zu liegen.

Herrn Prof. Dr. E. Regener danke ich herzlichst für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine vielseitige Unterstützung bei ihrer Durchführung.

Stuttgart, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

[1]) F. Soddy, Nature **127**, 269, 1931.

Zur Absorption der Ultrastrahlung.

Von **B. Gross** in Stuttgart.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 6. April 1933.)

Es wird eine einfache Beziehung mitgeteilt, welche gestattet, aus dem experimentell gegebenen Intensitätsverlauf einer allseitig einfallenden Strahlung den Verlauf für senkrechten Einfall zu bestimmen. Das Verfahren wird auf die Absorptionskurve der Ultrastrahlung in der Atmosphäre angewendet.

Einleitung. Die Messungen über die Richtungsverteilung der Ultrastrahlung[1]) haben zu der Annahme eines allseitigen Einfalls geführt. Der gemessene Intensitätsverlauf ist also in jedem Punkt bedingt durch das Zusammenwirken von Strahlenbündeln aus allen möglichen Richtungen, stellt demnach eine Integralkurve dar. Leichter zu behandeln ist der Intensitätsabfall eines *parallelen* Strahlenbündels. Im allgemeinen geht man so vor, daß man einen analytischen Ausdruck für die Absorptionsfunktion für einseitigen Einfall voraussetzt und durch Integration dann die Funktion für allseitigen Einfall berechnet. Demgegenüber kann es von Vorteil sein, zunächst keine speziellen Voraussetzungen über die Absorptionsfunktion zu machen, sondern die gemessene Kurve auf senkrechten Einfall umzurechnen. In dieser Darstellung kommen dann alle Unregelmäßigkeiten der Kurve (Übergangseffekt, Zusammensetzung aus Komponenten) deutlicher zum Ausdruck, und die Analyse der Absorptionskurve wird daher erleichtert. Das Folgende enthält eine allgemeine Methode zur Umrechnung einer für allseitige Inzidenz gegebenen Intensitätskurve auf den Fall einseitiger Inzidenz.

1. Umrechnung einer bei allseitigem Einfall aufgenommenen Absorptionskurve auf senkrechten Einfall. Ein Punkt in der Tiefe x (in Schichtdicke gemessen) möge Einstrahlung erhalten aus einer kreisförmigen Himmelszone vom Öffnungswinkel $2\,\vartheta_0$ (vgl. wegen der Bezeichnungen hier und im folgenden Fig. 1). $J\,(x)$ sei die gemessene Intensitätsfunktion, $\psi\,(x)$ die Absorptionsfunktion eines parallelen Strahlenbündels bestimmter

---

[1]) Etwa L. Myssowski u. L. Tuwim, ZS. f. Phys. **36**, 615, 1926; E. Steinke, ebenda **42**, 570, 1927; **48**, 647, 1928; C. Bernardini, Nature **129**, 578, 1932; G. Medicus, ZS. f. Phys. **74**, 350, 1932; L. Tuwim, Berl. Ber. 1932, S. 91, 360, Nr. 19; D. Skobelzyn, C. R. **194**, 118, 1932; T. H. Johnson, Phys. Rev. **43**, 307, 1933; T. H. Johnson u. J. C. Street, Journ. Frankl. Inst. **215**, 239, 1933; T. H. Johnson u. E. C. Stevenson, Phys. Rev. **43**, 583, 1933.

Richtung. [Da es sich um Ionisationsmessungen handelt, beziehen sich ψ und J auf die gebildete Ionenzahl, ψ ist also definiert als der Intensitätsverlauf, der gemessen würde, wenn die Strahlung als paralleles Bündel einfiele[1]).] Über die Natur der Strahlung machen wir keine besonderen Annahmen, so daß die Überlegung sowohl für eine Elektronenstrahlung gilt, wie für eine primäre Wellenstrahlung, die sich erst allmählich mit ihrer ionisierenden Sekundärstrahlung ins Gleichgewicht setzt. Als einzige, allerdings wesentlich einschränkende Annahme wollen wir nur voraussetzen, daß die gestreute Strahlung und die ionisierenden Sekundärteilchen in die Richtung des primären Strahles fallen.

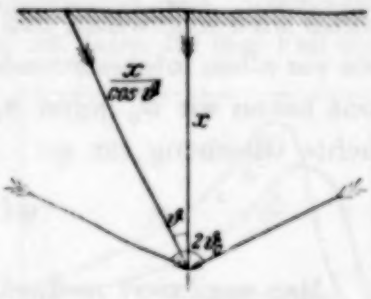


Fig. 1.

Dies wird übrigens immer vorausgesetzt, wenn wie üblich von senkrechter auf allseitige Inzidenz umgerechnet wird[2]). Nur in diesem Falle hängt nämlich die Funktion ψ eines unter dem Winkel ϑ einfallenden Strahles allein von der durchlaufenen Schichtdicke ab. Wir können also schreiben:

$$\psi = \psi\left(\frac{x}{\cos\vartheta}\right)$$

und erhalten für die Gesamtintensität im Punkt x

$$J(x) = \text{const} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_{\vartheta=0}^{\vartheta_0} \psi\left(\frac{x}{\cos\vartheta}\right) \sin\vartheta \, \mathrm{d}\vartheta. \tag{1}$$

Dies sehen wir als Bestimmungsgleichung für ψ bei bekanntem J an. Da x ja für die Integration eine Konstante ist, können wir durch die Substitution $\frac{x}{\cos\vartheta} = \xi$ erreichen, daß x nicht mehr unter dem Integral auftritt. Es folgt

$$\frac{J(x)}{x} = \text{const} \int_{\xi=x}^{\frac{x}{\cos\vartheta_0}} \psi(\xi) \frac{\mathrm{d}\xi}{\xi^2}$$

[1]) Vgl. E. Regener, Phys. ZS. **34**, 306, 1933.

[2]) Meyer-Schweidler, Radioaktivität. S. 72; Ergebn. d. kosm. Phys. I; W. Kolhörster u. L. Tuwim, Absorptionskoeffizient der Höhenstrahlung, S. 132. — Obige Annahme enthält auch den Fall, daß die Reichweite der Streu- oder Sekundärstrahlung sehr kurz gegenüber derjenigen der primären ist.

und durch Differentiation nach den Grenzen des Integrals

$$J(x) - x\frac{\mathrm{d}J(x)}{\mathrm{d}x} = \psi(x) - \cos\vartheta_0\,\psi\left(\frac{x}{\cos\vartheta_0}\right). \tag{2}$$

Wir haben damit eine Funktionalgleichung für ψ erhalten. Der Normierungsfaktor wird so gewählt, daß J und ψ für $x = 0$ identisch werden. Für den uns vor allem interessierenden Fall der Einstrahlung bei völlig freiem Horizont haben wir ϑ_0 gegen $\pi/2$ gehen zu lassen. Dann erhalten wir die gesuchte Gleichung für ψ:

$$\psi(x) = J(x) - x\frac{\mathrm{d}J(x)}{\mathrm{d}x}. \tag{3}$$

Man verifiziert nachträglich leicht, daß dies für $\vartheta_0 = \frac{\pi}{2}$ tatsächlich Gleichung (1) befriedigt. In (1) eingesetzt folgt mit der Substitution $\frac{1}{\cos\vartheta} = u$:

$$J(x) = \int_{u=1}^{\infty} \mathrm{d}u \left[\frac{J(x\cdot u)}{u^2} - \frac{1}{u}\,\frac{\mathrm{d}J(x\cdot u)}{\mathrm{d}u}\right].$$

Das zweite Integral wird partiell integriert

$$-\int_1^{\infty} \frac{\mathrm{d}J(x\cdot u)}{u} = -\frac{J(x\cdot u)}{u}\Big|_1^{\infty} - \int_1^{\infty} \mathrm{d}u\,\frac{J(x\cdot u)}{u^2},$$

und da $J(\infty)$ in jedem Falle endlich ist, sieht man sofort, daß die Gleichung befriedigt wird.

Es mag noch bemerkt werden, daß Gleichung (3) den allgemeinen Fall einer Beziehung darstellt, die im speziellen bei Rechnungen mit der e-Funktion gut bekannt ist. Nimmt man für den senkrechten Einfall $\psi = e^{-x}$ an, so erhält man für den Verlauf der allseitigen Funktion J[1])

$$J(x) = e^{-x} + xEi(-x). \tag{3a}$$

$Ei(-x)$ ist das Exponentialintegral[2]). Da $\frac{\mathrm{d}Ei(-x)}{\mathrm{d}x} = \frac{e^{-x}}{x}$ ist, erhält man aus (3a) $Ei(x) = \frac{\mathrm{d}J}{\mathrm{d}x}$; und indem man diesen Wert in (3a) einführt, sieht man, daß (3a) tatsächlich identisch ist mit unserer Gleichung (3).

---

[1]) Etwa Ergebn. d. kosm. Phys. I, l. c., S. 132.

[2]) Tabelle bei Jahnke-Emde, Funktionentafeln, S. 21.

Über die gegenseitige Lage der Funktionen J und ψ läßt sich allgemein aussagen, daß ψ unterhalb J liegt, solange J ansteigt; oberhalb, wenn J fällt. Im Maximum von J schneiden sich die Kurven, und ψ erreicht sein Maximum erst bei einer größeren Schichtdicke. Man sieht ferner leicht, daß ψ da sein Maximum erreicht, wo J einen Wendepunkt zeigt. Schematisch gibt Fig. 2 diese Verhältnisse. Die Funktion J ist dabei für den Fall einer beim Eintritt in die Atmosphäre mit Sekundärteilchen noch gar nicht gesättigten Wellenstrahlung gezeichnet. Ist für $x = 0$ auch $J = 0$, so kann J nur linear oder schwächer als linear gegen Null gehen. Andernfalls wäre für $\lim x = 0$ der Ausdruck $x \frac{\mathrm{d}J}{\mathrm{d}x} > J$, und für ψ würden negative Werte resultieren. Dies ist auszuschließen.

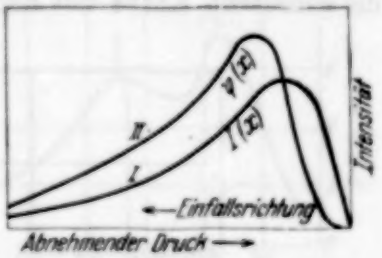


Fig. 2.
Relative Lage der Funktionen für allseitigen (I) und einseitigen (II) Einfall.

Sofern die Strahlung homogen ist und sich mit ihrer Sekundärstrahlung ins Gleichgewicht gesetzt hat, erhält man aus ψ durch Differentiation die Reichweitenverteilung $R(x)$ der primären Elektronen oder Lichtquanten. Aus J folgt also R erst durch zweimalige Differentiation.

$$R = x \frac{\mathrm{d}^2 J}{\mathrm{d}x^2}. \tag{4}$$

2. Der Intensitätsverlauf der Ultrastrahlung in der Atmosphäre. Bevor wir unsere Beziehung auf die Ultrastrahlung anwenden, ist zu fragen, wieweit die über die Richtungsverteilung der Streu- und Sekundärstrahlung gemachte Voraussetzung hier zutrifft. Hat die Strahlung Wellennatur, so findet Absorption nach der Klein-Nishinaschen Formel statt. Wie Kulenkampff[1]) hervorgehoben hat, kann man dann bei der großen relativen Härte selbst der weichen Komponente diese Beziehung annehmen. Handelt es sich um eine Elektronenstrahlung, so ist, wenn die Reichweite der Sekundärstrahlung überschritten ist, der Intensitätsabfall durch die Abnahme der Primärstrahlung gegeben, also die Annahme gleichfalls erfüllt. Wie allerdings innerhalb des Übergangseffektes die Sachlage ist, läßt sich schlecht entscheiden. In großen Höhen ist die Rechnung wesentlich beeinträchtigt durch die von Kulenkampff[2]) betonte magnetische Ablenkung der Sekundärelektronen. Eine exakte Grenze für diesen

[1]) H. Kulenkampff, Phys. ZS. **30**, 561, 1929.
[2]) H. Kulenkampff, Naturwissensch. **21**, 25, 1933.

Effekt läßt sich schwer angeben. Immerhin erscheint es sinnvoll, den Folgerungen unserer Rechnung bis etwa 100 mm Vertrauen zu schenken.

Als Grundlage wählen wir eine ausgeglichene Kurve, wie sie sich bei E. Regener[1]) findet. Fig. 3 zeigt das Ergebnis. Kurve I ist die gemessene Absorptionsfunktion, Kurve II die hieraus berechnete Funktion für senkrechten Einfall. Da die Umrechnung eine Differentiation erfordert, ist die erhaltene Kurve mit der hieraus entspringenden Unsicherheit behaftet.

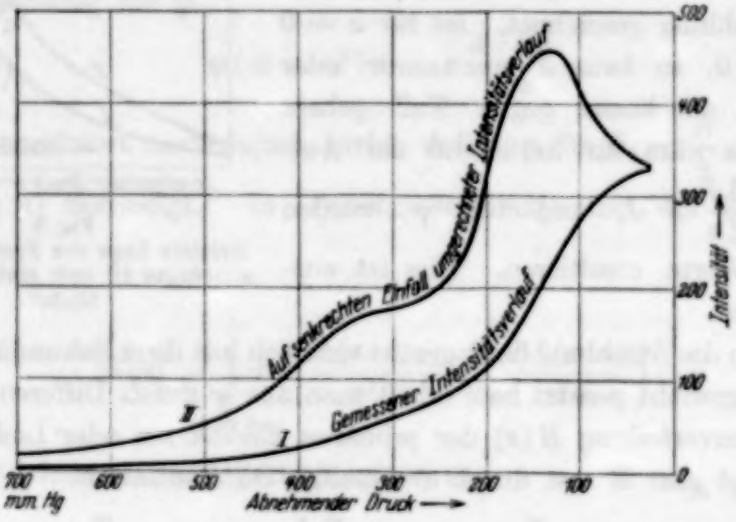


Fig. 3. Absorptionskurve der Ultrastrahlung bei senkrechtem Einfall.

Das von E. Lenz[2]) angegebene Verfahren ist daher für eine exakte Analyse nicht entbehrlich. Wir legen Gewicht nur auf die wesentlichen physikalischen Züge.

a) Die auf senkrechten Einfall umgerechnete Kurve zeigt zunächst ein deutlich ausgeprägtes Maximum bei 130 mm Hg. Dies weist auf einen Übergangseffekt hin, bei dem sich die Primärstrahlung mit Sekundärteilchen sättigt. Das Fehlen eines solchen Anstiegseffektes in der *gemessenen* Kurve ist gelegentlich als ein Argument gegen die Wellennatur der Strahlung angeführt worden. Wir sehen aus der umgerechneten Intensitätskurve II, daß die Messungen schon ohne besondere Annahme über den magnetischen Effekt einen solchen Schluß nicht zulassen.

b) Ferner zeigt die Kurve bei etwa 300 mm einen deutlichen Buckel. Bereits Kolhörster[3]) hat hier auf einen Gang des scheinbaren Absorptions-

---

[1]) E. Regener, l. c.
[2]) E. Lenz, ZS. f. Phys. **83**. 194, 1933.
[3]) Ergebn. d. kosm. Phys., l. c. S. 151.

koeffizienten hingewiesen. Lenz hat dies gedeutet durch Zerlegung in zwei Komponenten[1]). Wir sehen, daß unsere Darstellung die Lenzsche Auffassung wesentlich bekräftigt.

Will man Werte für die Absorptionskoeffizienten dieser Komponenten erhalten, so kann man auch auf die umgerechnete Intensitätskurve das von E. Lenz[2]) angegebene Verfahren der Bildung einer deformierten Funktion $p \cdot \psi$ anwenden (Fig. 4). Diese Kurve weist zwei deutliche Maxima auf bei 177 und 348 mm Hg. Unter den Lenzschen Voraussetzungen (Kulenkampffsche Funktion) gilt für senkrechten Einfall

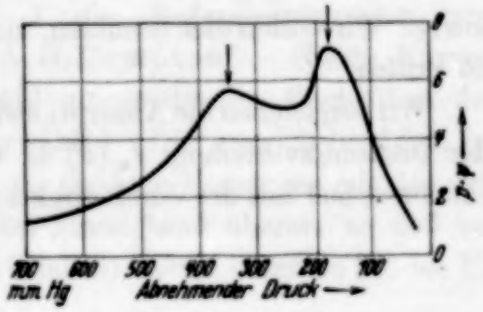


Fig. 4.

$$\mu x_{\max} = 2{,}35.$$

Hieraus folgt

$$\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{W_1} = 5{,}0 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm^2\,g^{-1}} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{W_2} = 9{,}8 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm^2\,g^{-1}},$$

während Lenz $4{,}6 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm^{-1}}$ und $9{,}6 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm^{-1}}$ angibt. Bedenkt man, daß wir zu einer exakten Analyse unsere Kurven in die beiden Komponenten hätten trennen müssen, wodurch sich das Maximum etwas verschieben würde, und daß die Differentiation eine wesentliche Unsicherheit mit sich bringt, so scheint die Übereinstimmung befriedigend.

3. Absorptionsfunktion und Richtungsverteilung. Sofern die Voraussetzung der bisherigen Überlegung — allseitiger Einfall und keine nennenswerte Ablenkung der Strahlung aus ihrer ursprünglichen Richtung beim Durchgang durch die Atmosphäre — zu Recht besteht, *läßt sich aus der Richtungsverteilungskurve der Ultrastrahlung direkt ihre Absorptionskurve ableiten.* Messung der Intensität unter verschiedenen Winkeln ist dann gleichbedeutend mit Messung in verschiedenen Tiefen (Schichtdicken). Die in einer Tiefe x_0 unter dem Winkel ϑ zur Vertikalen pro Raumwinkeleinheit einfallende Strahlung ist

$$J_{x_0}(\vartheta) = \psi\left(\frac{x_0}{\cos\vartheta}\right).$$

[1]) E. Lenz, l. c.
[2]) E. Lenz, l. c.

Indem man ϑ von 0 bis 90^0 variiert, geht das Argument von ψ von x_0 bis ∞. Man erhält so alle Werte von ψ unterhalb des Beobachtungspunktes x_0. Es ist mit $x \geqq x_0$

$$\psi(x) = J_{x_0}\left(\arccos\frac{x_0}{x}\right). \tag{5}$$

Diese Beziehung gibt aus der Richtungsverteilung direkt die Absorptionskurve. Wir wollen dies benutzen, um die Richtigkeit unserer Voraussetzung zu prüfen.

Wir vergleichen die Absorptionskurven, die man nach (5) aus Messungen der Richtungsverteilung $J_x(\vartheta)$ in verschiedenen Höhen x erhält, untereinander; und mit der durch direkte Absorptionsmessung erhaltenen Kurve.

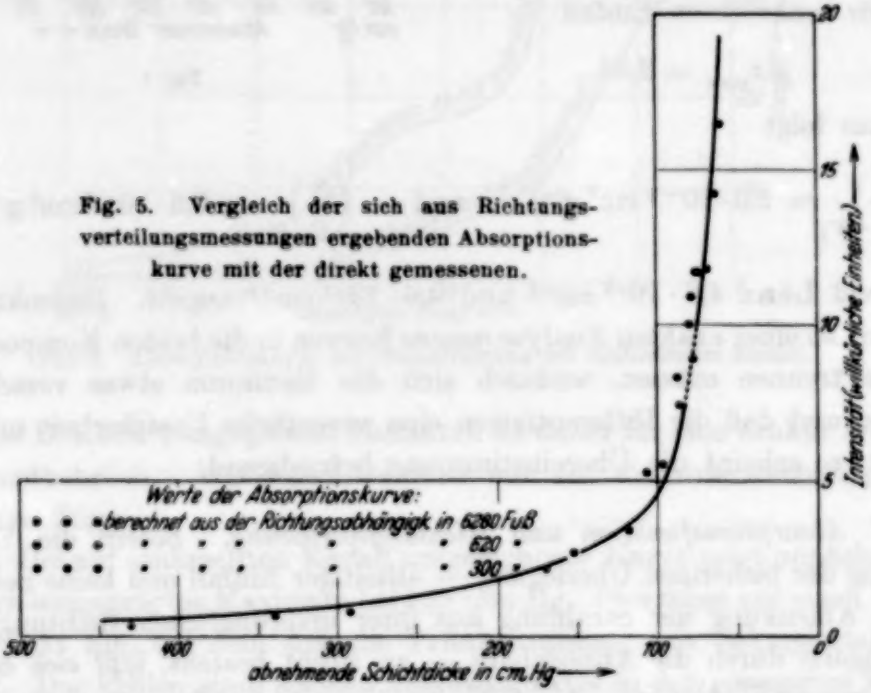


Fig. 5. Vergleich der sich aus Richtungsverteilungsmessungen ergebenden Absorptionskurve mit der direkt gemessenen.

Alle diese Kurven müssen übereinstimmen. Um den Vergleich durchzuführen, müssen die mit der Ionisationskammer erhaltenen Kurven nach (3) zunächst auf einseitigen Einfall umgerechnet werden. Denn die Richtungsmessung gibt die Funktion ψ. Wir verwenden die neuen Richtungsmessungen von Johnson[1]), der in 6280 Fuß Höhe (entsprechend einem mittleren Barometerstand von 59,05 cm), in 620 Fuß (74,8 cm) und in 300 Fuß ($\sim$ 75,4 cm)

[1]) T. H. Johnson, Phys. Rev. **43**, 307, 1933. T. H. Johnson u. E. C. Stevenson, ebenda **43**, 583, 1933.

Zählrohrmessungen (Koinzidenzenmethode mit drei Rohren) ausgeführt hat. In Fig. 5 geben die ausgefüllten Kreise die nach seinen Messungen in 300 Fuß berechneten Werte, die offenen Kreise die nach denen in 620 Fuß, die angekreuzten Kreise die nach denen in 6280 Fuß. Wenn auch systematische Abweichungen angedeutet sind[1]), liegen beide Punktreihen doch befriedigend auf einer Kurve. Die ausgezogene Kurve gibt die Absorptionsmessung mit der Ionisationskammer; und zwar I die Bodenseemessungen von E. Regener[2]), II eine Kurve nach A. H. Compton[3]). (Beide Kurven stellen schon die auf einseitigen Einfall umgerechneten Werte dar; der Ordinatenmaßstab ist entsprechend gewählt.) Die gestrichelte Linie ist interpoliert. Ersichtlich stimmen auch die direkten Messungen mit den sich aus der Richtungsverteilung ergebenden hinreichend überein, so daß zumindest in dem durch diese Messungen erfaßten Gebiet oberhalb 590 cm Hg die gemachten Voraussetzungen gelten.

Wir sehen dies insbesondere deshalb als wesentlich an, weil es eine starke Stütze für die Kulenkampffsche Rechnung [Berücksichtigung des ionisierenden Einflusses der Streustrahlung unter der Annahme, daß keine nennenswerte Ablenkung aus der Primärrichtung stattfindet[4])] ist, auf der ja die Analyse der Ultrastrahlung nach E. Regener[5]), E. Lenz[6]), W. Kramer[7]) fußt.

Herrn Professor Regener bin ich für Anregung und Beihilfe zu dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet, ebenso Herrn Professor Braunbek und Herrn Dr. Lenz.

Stuttgart, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

---

[1]) Einmal hat sich, nach Johnson und Stevenson, der Ausbeutefaktor der Anordnung zwischen den Messungen in verschiedenen Höhen etwas geändert. Außerdem können Abweichungen durch Besonderheiten der Messung mit der Koinzidenzenmethode hervorgerufen sein. Hierauf ist ja hier nicht eingegangen. Vgl. dazu L. Tuwim, Berl. Ber. 1931, S. 830; G. Medicus, ZS. f. Phys. **74**, 350, 1931.

[2]) E. Regener, l. c.

[3]) A. H. Compton, Phys. Rev. **43**, 387, 1933; Fig. 5, oberste Kurve.

[4]) H. Kulenkampff, l. c.

[5]) E. Regener, l. c.

[6]) E. Lenz, l. c.

[7]) W. Kramer, Stuttgarter Dissertation 1931, zur Zeit im Erscheinen.

Untersuchungen über Barkhausen-Kurz-Schwingungen.

Von **Hannes Alfvén** in Upsala.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 6. April 1933.)

1. Um den Schwingungsmechanismus bei Barkhausen-Kurz-Schwingungen näher zu studieren, ist eine Methode ausgearbeitet, um den (positiven oder negativen) Widerstand der Röhre im nichtschwingenden Zustand zu messen. Die Abhängigkeit des Widerstandes von den Betriebsspannungen ist aus Fig. 2 ersichtlich. Die Minima entsprechen den Schwingbereichen der Röhre. Diese haben *nichts* mit Resonanzschwingungen zu tun. 2. Unter vereinfachten Annahmen wird eine Theorie der B.-K.-Schwingung aufgestellt. Die von einer Wechselspannung gestörte Elektronenbewegung ruft in den Elektroden durch Induktion Ströme hervor, die eine andere Phase als die Spannung haben. Ob sie positiven oder negativen Widerstand, Induktion oder Kapazität geben, hängt von den Betriebsverhältnissen ab. Die theoretischen Widerstandskurven (Fig. 6) stimmen mit den experimentellen überein.

Wenn man in einer Elektronenröhre dem Gitter eine hohe positive Spannung und der Anode eine schwach positive oder negative Spannung gibt, so erhält man unter gewissen Umständen eine kurzwellige Schwingung (Barkhausen-Kurz- oder Gill-Morrell-Schwingung). Aus der großen Anzahl Untersuchungen[1]), die betreffs dieser Erscheinung gemacht worden sind, geht hervor, daß im allgemeinen die Frequenz der Schwingung ungefähr so groß ist wie die Frequenz, mit der die Elektronen um das Gitter herumpendeln. Die Übereinstimmung ist aber nur ausnahmsweise als gut zu bezeichnen und gewöhnlich hat die erzeugte Schwingung eine ein wenig höhere Frequenz als die für die Elektronenbewegung berechnete. Man kennt auch Schwingungen mit viel höheren Frequenzen („Zwergwellen"). Es ist angenommen, daß diese ganzzahlige Vielfache der Grundschwingung sein sollten[2]).

1. Man kann sagen, daß eine Röhre in einer gegebenen Schaltung Schwingungen dann erzeugt, wenn ihr Wechselstromwiderstand negativ ist. Aus einer Untersuchung der Schwingungsfähigkeit einer Röhre in B.-K.-Schaltung kann man also erkennen, unter welchen Bedingungen der Widerstand negativ ist. Da es aber für eine tiefere Kenntnis der Erscheinung von Interesse ist, die Abhängigkeit des Widerstandes von den Betriebsverhältnissen vollständiger kennenzulernen, ist eine Methode ausgearbeitet, nach

---

[1]) Siehe z. B. K. Kohl, Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. **9**, 275, 1930.
[2]) G. Potapenko, Phys. Rev. **40**, 988, 1932.

der der Widerstand — sei er positiv oder negativ — bestimmt werden kann. Im folgenden werden die ersten Ergebnisse der Messungen mitgeteilt.

Die Anordnung des Versuchs geht aus Fig. 1 hervor. Der Sockel der zu untersuchenden Röhre ist entfernt. Die Röhre ist an ein Paralleldrahtsystem von 1 m Länge angeschlossen. Der eine Draht muß verdreifacht werden, weil er der Kathode und dem Gitter die Spannungen zuzuführen hat, und wegen der Symmetrie ist auch der andere dreifach. Das System Röhre + Drähte wird mittels dreier Kondensatoren (200 cm) abgestimmt. Sie sind zusammen mit einem Schirm, der die Störungen der nicht benutzten Teile der Drähte herabsetzt, längs der Drähte verschiebbar. In der Nähe der Kondensatorbrücke befindet sich ein kleiner Schwingungskreis c mit einem Thermokreuz, der mit einem Galvanometer in Verbindung steht. Infolge der festen Kopplung kann man annehmen, daß die Quadratwurzel des Thermostroms ein Maß für die Schwingung des Systems $A\,B$ ist.

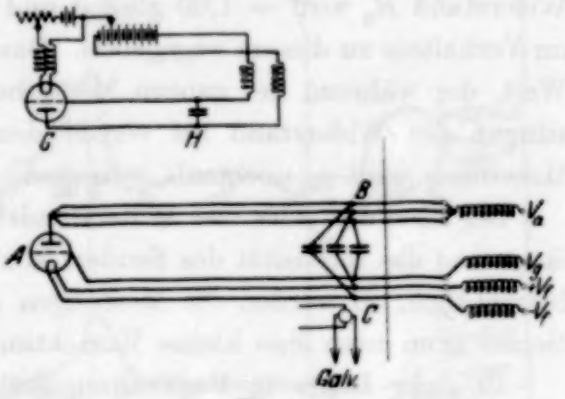


Fig. 1.

In einiger Entfernung befindet sich ein B.-K.-Sender, dessen Schaltung auch aus der Fig. 1 ersichtlich ist. Beim Schwingen gibt es einen Knoten bei dem Kondensator H und einen in der Nähe der schwingenden Röhre G. Die Wellenlänge ist 79 cm.

Nachdem der Sender so lange in Betrieb gewesen ist, daß sich konstante Verhältnisse eingestellt haben, gibt man dem Gitter der Röhre A die Spannung V_g, der Anode V_a und sendet einen so großen Strom durch die Glühkathode, daß die Emission $= J_e$ wird. Wenn J_e ganz klein ist, werden keine selbständigen Schwingungen in $A\,B$ erregt; das System wirkt aber als Empfänger der vom Sender ausgestrahlten Wellen. Die Resonanzkurve wird in der Weise aufgenommen, daß man B jedesmal um $^1/_2$ mm verschiebt und die Ausschläge des Galvanometers abliest. Wenn vier bis acht Punkte in der Nähe des Maximums bestimmt sind, wird die Resonanzkurve gezeichnet und die Lage (d) des Maximums und der maximale Strom (g) graphisch interpoliert. Die Messungen beziehen sich gewöhnlich auf das zweite Maximum. Das System $A\,B$ schwingt also in der Weise, daß man einen Knoten bei der Brücke B und einen in der Nähe der Röhre A hat.

Da die Verschiebungen der Brücke nur klein sind ($< {}^1/_2$ cm) im Verhältnis zu der ganzen Strecke AB (~ 40 cm), kann man den gesamten dämpfenden Widerstand $R(V_g, V_a, J_e) = \text{const}/\sqrt{g}$ setzen, wenn der Sender konstante Wellenlänge und Intensität gibt.

Die Messungen sind in folgender Weise ausgeführt. Zuerst wird der Galvanometerstrom g_0 gemessen, wenn $J_e = 0$ ist. Der entsprechende Widerstand R_0 wird $= 1{,}00$ gesetzt und alle anderen Widerstände werden im Verhältnis zu diesem angegeben. Dann gibt man J_e einen gewünschten Wert, der während der ganzen Meßreihe konstant gehalten wird und bestimmt den Widerstand bei verschiedenen V_g und V_a. Am Ende der Messungen wird g_0 nochmals gemessen.

Bei allen drei oder vier Widerstandsbestimmungen wurden die Wellenlänge und die Intensität des Senders kontrolliert. Sind die Veränderungen beträchtlich, so werden die Messungen unterbrochen. Für winzige Variationen kann man eine kleine Korrektion anbringen.

In einer Röhre in Barkhausenschaltung werden die vom Glühdraht entweichenden Elektronen durch die Gitterspannung beschleunigt. Ein Teil von ihnen trifft das Gitter und die anderen durchsetzen es in der Richtung nach der Anode. Wenn $V_a < 0$ ist, erreichen sie aber die Anode nie, sondern kehren in einem Punkt zwischen Gitter und Anode um, der von V_a/V_g abhängt. Dies Verhältnis bestimmt also die Geometrie der Elektronenbewegung.

Die Zeit eines vollständigen Umlaufs eines Elektrons (also die Zeit, die es für den Weg Kathode—Gitter—Anodewendepunkt—Gitter—Kathode braucht) wollen wir mit τ bezeichnen, die Zeit, die es sich zwischen Gitter und Anode befindet, mit $\alpha\tau$. Dann ist nach Scheibe[1])

$$\tau = \frac{4 r_1}{\sqrt{2 \frac{\varepsilon}{m} V_g 10^8}} (f + g) \tag{1}$$

$$\alpha = \frac{g}{f + g}. \tag{2}$$

r_1 = Radius des Gitters, f, g = Funktionen von V_a/V_g, r_0 und r_2 (Radius des Glühdrahts und des Anodenzylinders).

Bei gegebenen Röhrendimensionen und konstantem α ist τ proportional $1/\sqrt{V_g}$. α ist durch V_a/V_g bestimmt.

Es ist von speziellem Interesse, den Widerstand R als Funktion von τ bei konstantem α zu bestimmen. Während jeder Meßreihe ist daher

[1]) A. Scheibe, Ann. d. Phys. **73**, 54, 1924.

V_a/V_g konstant gehalten und V_g von ungefähr 200 Volt abwärts verändert. V_g und V_a bedeuten die Spannungen im Verhältnis zum Mittelpunkt des Glühdrahtes. Der ganze Spannungsfall über den Glühdraht beträgt etwa 3,5 Volt.

Fig. 2 zeigt die Ergebnisse einiger Messungen. Die Röhre ist eine Philipsröhre E. Der Widerstand R des Kreises $A\,B$ bei einer Schwingung mit $\lambda = 79$ cm ist als Funktion der Gitterspannung V_g aufgezeichnet. Da man R_0 bei $J_e = 0$ gleich 1 gesetzt hat, ist der Abstand der Kurve von $R_0 = 1{,}00$ ein Maß des Zusatzwiderstandes $R_i = R - R_0$, der von der Elektronenbewegung in der Röhre herrührt. Es ist ersichtlich, daß dieser sowohl negative als positive Werte annehmen kann. Das Vorhandensein negativer Widerstände zeigt, daß die Röhre B.-K.-Schwingungen geben kann. Diese erregen sich, wenn $R_0 + R_i(V_g V_a J_e \lambda) < 0$ ist. Da innerhalb gewisser Grenzen $R_i\,(V_g\,V_a\,J_e\lambda) = J_e\varrho\,(V_g\,V_a\,\lambda)$ ist, so kann man tatsächlich durch Erhöhung des Glühstroms den Kreis zum Schwingen bringen.

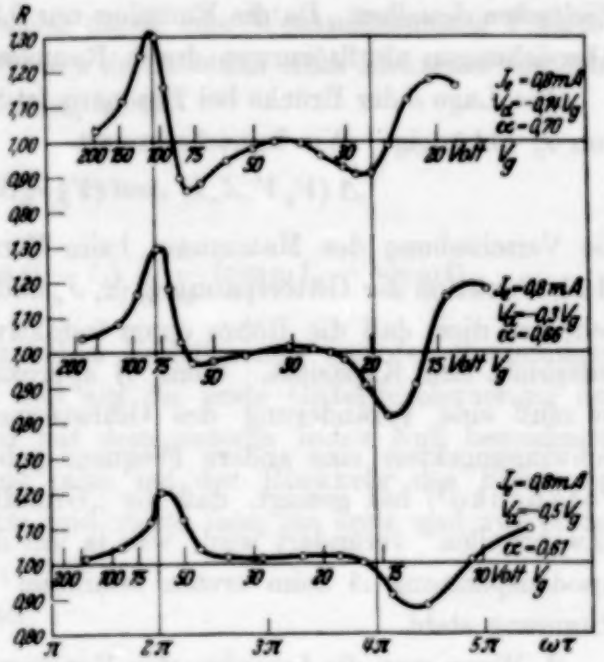


Fig. 2. Experimentelle Widerstandskurven.

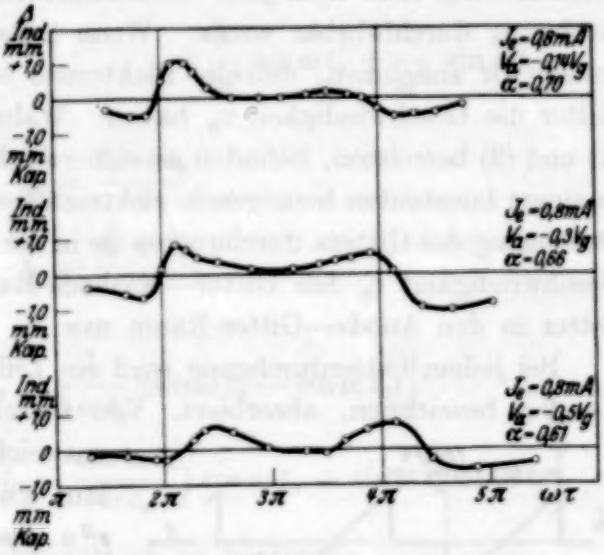


Fig. 3.

Als Abszisse ist $\omega\tau$ gewählt, wo $2\pi/\omega$ die Schwingungsdauer der elektromagnetischen Schwingung ist. Bei $\omega\tau = 2\pi$ haben also die Elektronen die Frequenz der B.-K.-Schwingung. Aus den Kurven geht hervor,

daß die Minima und also auch *die von der Röhre erzeugbaren Frequenzen gar nichts mit dieser „Resonanzfrequenz" zu tun haben, auch nicht mit den Vielfachen derselben*. Da die Emission nur 0,8 mA ist, kann man nicht die Abweichungen als Störungen durch Raumladungen erklären.

Die Lage d der Brücke bei Resonanz ist von V_g, V_a, J_e (und natürlich von λ) abhängig. Wir bezeichnen mit

$$\Delta (V_g V_a J_e \lambda) = d (V_g V_a J_e \lambda) - d_0 (\lambda)$$

die Verschiebung des Maximums beim Zünden der Röhre. Fig. 3 gibt Δ als Funktion der Gitterspannung (α, J_e und λ sind konstant). Ist $\Delta > 0$, bedeutet dies, daß die Röhre einen induktiven Zusatzstrom gibt, $\Delta < 0$ entspricht eine Kapazität. Wenn Δ approximativ proportional zu J_e ist, so muß eine Veränderung des Glühstromes eines B.-K.-Senders dem Schwingungskreis eine andere Frequenz geben, was ja auch bekannt ist. Potapenko[1]) hat gezeigt, daß die „Grundfrequenz" viel stärker als die „Zwergwellen" verändert wird, was ja mit der Tatsache, daß bei kleiner Anodenspannung Δ beim ersten Minimum am größten ist, in Übereinstimmung steht.

2. Wenn man die komplizierten Vorgänge in der Röhre rechnerisch behandeln will, muß man sehr vereinfachte Annahmen machen, damit die Rechnung durchführbar werde. Wenn keine Schwingung vorhanden ist, wollen wir annehmen, daß die Elektronen bei dem Durchgang durch das Gitter die Geschwindigkeit v_0 haben. Während der Zeit $\alpha\tau$, die wir aus (1) und (2) berechnen, befinden sie sich zwischen dem Gitter und der Anode in einem konstanten homogenen elektrostatischen Feld. Nach dem zweiten Durchgang des Gitters durchqueren sie in der Zeit $(1 - \alpha)\,\tau$ mit konstanter Geschwindigkeit v_0 den Gitter—Kathode-Raum, gehen wieder durch das Gitter in den Anode—Gitter-Raum usw.

Bei jedem Gitterdurchgang wird ein Teil der Elektronen, den wir mit $1 - \sqrt{\eta}$ bezeichnen, absorbiert. Von n Elektronen, die vom Glühdraht entweichen, sind also nach einem Umlauf ηn übrig, nach zwei Umläufen $\eta^2 n$ usw.

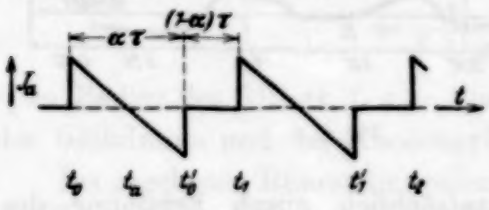


Fig. 4.

Wir nehmen weiter an, daß durch elektrostatische Induktion jedes Elektron, das sich zwischen dem Gitter und der Anode befindet, einen Anodenstrom hervorruft, der proportional zu der Geschwindigkeit des Elektrons ist. In Fig. 4 ist der von einem

[1]) G. Potapenko, Phys. Rev. **41**, 216, 1932.

Elektron hervorgerufene Anodenstrom ersichtlich. Beim Integrieren über alle Elektronen erhält man selbstverständlich Null.

Nun stören wir die Bewegung durch eine Wechselspannung $V \sin \omega t$ zwischen Gitter und Anode. Wenn s der Abstand eines Elektrons von dem Gitter, v seine Geschwindigkeit ist, so ist

$$\frac{\mathrm{d}^2 s}{\mathrm{d}\, t^2} = \frac{\mathrm{d}\, v}{\mathrm{d}\, t} = -a + b \sin \omega t,$$

$$\frac{\mathrm{d}\, s}{\mathrm{d}\, t} = v = v_0 - a\,(t - t_0) + \frac{b}{\omega}\,(\cos \omega\, t_0 - \cos \omega\, t).$$

a und b sind von den geometrischen Verhältnissen und den Spannungen abhängig. Alle Größen, die sich auf die erste Gitterdurchquerung des Elektrons beziehen, wollen wir mit dem unteren Index Null bezeichnen. Die zweite Gitterdurchquerung (also bei der Rückkehr des Elektrons) bezeichnen wir mit $'_0$, die dritte und vierte (also die erste und zweite des zweiten Umlaufs) mit $_1$ und $'_1$ usw.

Nach Integrieren hat man

$$0 = \left(v_0 + a t_0 + \frac{b}{\omega} \cos \omega t_0\right)(t'_0 - t_0) - \frac{a}{2}\,(t'^2_0 - t_0^2) - \frac{b}{\omega^2} \sin \omega t'_0 + \frac{b}{\omega^2} \sin \omega t_0.$$

Wir setzen

$$t_a = \frac{t'_0 - t_0}{2},$$

$$t_a = \frac{t'_0 + t_0}{2}.$$

Dann ist

$$t_a = \frac{v_0}{a} + \frac{b}{a\omega}\left[\cos \omega t_0 + \frac{1}{2\omega t_a}\,(\sin \omega t_0 - \sin \omega t'_0)\right]$$

$$= \frac{v_0}{a} + \frac{b}{a\omega}\left[\left(\cos \omega t_a - \frac{\sin \omega t_a}{\omega t_a}\right)\cos \omega t_a + \sin \omega t_a \sin \omega t_a\right].$$

Wenn keine Störung vorhanden ist, so hat man

$$t_a^0 = \frac{v_0}{a}.$$

Die Störung verspätet die $'_0$-Durchquerung um eine Zeit

$$\delta'_0 t = 2\,(t_a - t_a^0) = \frac{2b}{a\omega}\left[\left(\cos \omega t_a - \frac{\sin \omega t_a}{\omega t_a}\right)\cos \omega t_a + \sin \omega t_a \sin \omega t_a\right].$$

Wir nehmen an, daß die Störung sehr klein sei und können dann die $\sin \omega t_a$, $\sin \omega t_a$ usw. durch $\sin \omega t_a^0$, $\sin \omega t_a^0$ usw. des ungestörten Falles ersetzen. Setzen wir $z = \omega t_a^0$ und

$$l(z) = \cos z - \frac{\sin z}{z}, \quad m(z) = \sin(z),$$

so ist

$$\delta_0' t = \frac{2 b t_a^0}{\omega v_0} [l(z) \cos \omega t + m(z) \sin \omega t_a],$$

da ja $a = \frac{v_0}{t_a^0}$ ist.

Bei der $'_0$-Durchquerung hat das Elektron die Geschwindigkeit

$$v_0' = v_0 - 2 a t_a + \frac{b}{\omega} (\cos \omega t_0 - \cos \omega t_0').$$

Durch Einsetzen von t_a ergibt sich, daß die Störung die Geschwindigkeit um den Betrag

$$\delta v_0 = \frac{2 b}{\omega} l \cos \omega t_a$$

verändert hat.

In der Zeit $2 t_\beta$ durchsetzt nun das Elektron den Gitter-Kathoden-Raum, nach der Annahme mit konstanter Geschwindigkeit. Da also $t_\beta \cdot v = \text{const}$ und also $t_\beta^0 \delta v_0 + v_0 \delta t_\beta = 0$ ist, muß die Geschwindigkeitsänderung diese Zeit um

$$2 \delta t_\beta = - \frac{4 b t_\beta^0}{\omega v_0} l \cos \omega t_a$$

vergrößern.

Beim zweiten Eintritt in den Gitter—Anode-Raum ist also das Elektron durch die Störung um die Zeit

$$\delta_1 t = \delta_0' t + 2 \delta t_\beta$$

verspätet.

Auch wenn nun keine Wechselspannung das Gitter—Anode-Feld stört, so würde doch das Elektron eine nochmalige Verspätung $2 \delta t_a$ deshalb erleiden, weil es eine um δv_0 veränderte Geschwindigkeit hat. Es ist

$$\delta t_a = \frac{\delta v_0}{a} = \frac{2 b t_a^0}{\omega v_0} l \cos \omega t_a$$

und man hat

$$\delta_1' t = \delta_0' t + 2 \delta t_\beta + 2 \delta t_a.$$

In dieser Weise ergibt sich auch

$$\begin{aligned}
\delta_2 t &= \delta_0' t + 4\,\delta t_\beta + 2\,\delta t_a,\\
\delta_2' t &= \delta_0' t + 4\,\delta t_\beta + 4\,\delta t_a,\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots,\\
\delta_n t &= \delta_0' t + 2\,n\,(\delta t_\beta + \delta t_a) - 2\,\delta t_a,\\
\delta_n' t &= \delta_0' t + 2\,n\,(\delta t_\beta + \delta t_a).
\end{aligned}$$

Wenn also das Elektron nur beim ersten Durchlaufen des Gitter—Anode-Raumes durch eine sehr kleine Wechselspannung gestört wird, so wird der Beginn und das Ende des $(n+1)$-ten Durchlaufen des Gitter—Anode-Raumes um $\delta_n t$ und $\delta_n' t$ verspätet.

Da die ganze Umlaufzeit $\tau = 2\,(t_a + t_\beta)$ und $2\,t_a = \alpha\tau$, $2\,t_\beta = (1-\alpha)\,\tau$ ist, so kann man schreiben:

$$\begin{aligned}
\delta_0' t &= \frac{b\tau}{\omega v_0}\,(\alpha\, l\cos\omega t_a + \alpha\, m \sin\omega t_a)\\
\delta_1 t &= \frac{b\tau}{\omega v_0}\,[(3\alpha - 2)\, l\cos\omega t_a + \alpha\, m\sin\omega t_a]\\
\delta_1' t &= \frac{b\tau}{\omega v_0}\,[(5\alpha - 2)\, l\cos\omega t_a + \alpha\, m\sin\omega t_a]\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
\delta_n t &= \frac{b\tau}{\omega v_0}\,\{[2\,n\,(2\alpha - 1) - \alpha]\, l\cos\omega t_a + \alpha\, m\sin\omega t_a\}\\
\delta_n' t &= \frac{b\tau}{\omega v_0}\,\{[2\,n\,(2\alpha - 1) + \alpha]\, l\cos\omega t_a + \alpha\, m\sin\omega t_a\}.
\end{aligned}$$

Nun wird aber das Elektron nicht nur beim ersten, sondern bei allen Durchgängen durch den Gitter—Anode-Raum durch die Wechselspannung beeinflußt. Wenn diese Störungen sehr klein sind, kann man sie einfach addieren und erhält die gesamte Verspätung

$$\begin{aligned}
\Delta_n t &= \sum_{m=1}^{n} \delta_m t,\\
\Delta_n' t &= \sum_{m=0}^{n} \delta_m' t.
\end{aligned}$$

In Fig. 5 ist der von einem Elektron induzierte Strom im ungestörten und gestörten Falle gezeichnet. Die zwischen die beiden Kurven ein-

Fig. 5.

geschlossene Fläche gibt den von der Wechselspannung hervorgerufenen Strom.

Wir wollen erst den Strom der Flächen $a_1, a_2 \ldots a_0', a_1' \ldots$ berechnen. Wir setzen

$$J_a(t) = k_1 \cdot p \cdot a,$$

wo k_1 eine Konstante, p die Zahl der Elektronen und a die Größe der Fläche ist. Da ja die Störung als klein angenommen ist, kann man

$$a_0' = v_0 \delta_0' t,$$
$$a_1 = v_0 \delta_1 t \text{ usw.}$$

setzen. Für die Fläche b erhalten wir

$$J_b = k_1 p \int \delta v \, dt.$$

Wir wollen erst J_a' ausrechnen. Alle die p Elektronen, die in den Gitter—Anode-Raum eintreten, erleiden die Verspätung $\delta_0' t$ und rufen einen Strom $J_{a_0'} = -k_1 v_0 p \delta_0' t$ hervor. Aber von ihnen haben ηp schon den Gitter—Anode-Raum wenigstens einmal passiert und sind demzufolge noch um $\delta_1' t$ verspätet, was einen Strom $J_{a_1'} = -k_1 v_0 \eta p \delta_1' t$ gibt. Die $\eta^2 p$ Elektronen, die in dem Gitter—Anode-Raum schon zweimal gewesen sind, geben noch einen Zusatzstrom $J_{a_2'} = -k_1 v_0 \eta^2 p \delta_2' t$ usw. Man erhält in dieser Weise

$$J_{a'} = \sum J_{a_n'} = -k_1 p v_0 \sum_{n=0}^{\infty} \eta^n \delta_n' t,$$

$$J_a = \sum J_{a_n} = -k_1 p v_0 \sum_{n=1}^{\infty} \eta^n \delta_n t.$$

Wir setzen $J_A(t) = J_{a'}(t) + J_a(t)$, $k = k_1 \cdot p$ und führen die δt-Werte ein unter Beachtung des Zusammenhanges zwischen der Zeit t des Stromes und den t_a. Es wird

$$J_A(t) = -k \frac{b\tau}{\omega} \Big\{ l \sum_{n=0}^{\infty} [2n(2\alpha - 1) + \alpha] \eta^n \cos\omega(t - n\tau - t_a) + m\alpha \sum_{n=0}^{\infty} \eta^n \sin\omega(t - n\tau - t_a) + l \sum_{n=1}^{\infty} [2n(2\alpha - 1) - \alpha] \eta^n \cos\omega(t - n\tau + t_a) + m\alpha \sum \eta^n \sin\omega(t - n\tau + t_a) \Big\}.$$

Von Interesse ist vor allem der Teil $i_A \sin \omega t$ des Stromes, der dieselbe Phase hat wie die Spannung. Wir entwickeln die sin und cos nach ωt und erhalten

$$i_A = -\frac{k\,b\,\tau}{\omega}\left[4\,(2\,\alpha - 1)\,l \cos \omega\, t_a \sum_{n=1}^{\infty} n\,\eta^n \sin n\,\tau \right.$$

$$\left. + (\alpha\, l \sin \omega\, t_a + \alpha\, m \cos \omega\, t_a)\left(1 + 2\sum_{n=1}^{\infty} \eta^n \cos n\,\tau\right)\right]$$

oder nach Summieren

$$i_A = \gamma\left[4\left(2 - \frac{1}{\alpha}\right) P\,(\omega\,\tau)\, L\left(\frac{\alpha\,\omega\,\tau}{2}\right) + Q\,(\omega\,\tau)\, M\left(\frac{\alpha\,\omega\,\tau}{2}\right)\right],$$

wo

$$P\,(y) = \frac{\eta\,(1 - \eta^2)\sin y}{(1 + \eta^2 - 2\,\eta \cos y)^2},$$

$$Q\,(y) = \frac{1 - \eta^2}{1 + \eta^2 - 2\,\eta \cos y},$$

$$L\,(z) = 2 \sin z \cos z - 2\,z \cos^2 z,$$

$$M\,(z) = -4\,z \sin z \cos z + 2 \sin^2 z,$$

$$\gamma = \frac{k\,b}{\omega^2}.$$

Es erübrigt sich noch die Berechnung des J_b. Wir haben für die Elektronen, die sich zum erstenmal im Gitter—Anode-Raum befinden

$$\delta v = \frac{b}{\omega}\,(\cos \omega\, t_0 - \cos \omega\, t).$$

Wenn wir über alle Elektronen integrieren, die sich bei der Zeit t im Gitter—Anode-Raum befinden, so erhalten wir

$$J_{b_0} = k_1\, p \int_{t_0 = t - 2\,t_a}^{t_0 = t} \delta v\, d\,t_0$$

$$= \frac{k\,b}{\omega^2}\,[\sin \omega\, t - \sin \omega\, t \cos 2\,\omega\, t_a + \cos \omega\, t \sin 2\,\omega\, t_a - 2\,\omega\, t_a \cos \omega\, t].$$

Die Stromkomponente in der Richtung der Spannung ist

$$i_{b_0} = \gamma\,(1 - \cos 2\,\omega\, t_a) = 2\,\gamma \sin^2 \omega\, t_a.$$

Die Elektronen, die sich zum zweiten-, dritten- ... mal im Gitter—Anode-Raum befinden, geben analoge Zusatzströme $i_b, i_{b_2} \ldots$ Wenn man diese berechnet findet man

$$i_{b_n} = \frac{4\,k\,b}{\omega^2}\,\eta^n\left[2\,n\left(2 - \frac{1}{\alpha}\right) l \sin \omega\, t_a \sin \omega\, n\,\tau + m \sin \omega\, t_a \cos \omega\, n\,\tau\right]$$

und

$$i_b = \sum i_{b_n} = \gamma\left\{8\left(2 - \frac{1}{\alpha}\right) l \sin \omega\, t_a\, P\,(\omega\,\tau) + 2 \sin^2 \omega\, t_a\, Q\,(\omega\,\tau)\right\}$$

und schließlich den gesamten Strom

$$i = i_A + i_b = 4\gamma\left[\left(4 - \frac{2}{\alpha}\right) P(\omega\tau) F\left(\frac{\alpha\omega\tau}{2}\right) + Q(\omega\tau) G\left(\frac{\alpha\omega\tau}{2}\right)\right],$$

wo γ, $P(\omega\tau)$ und $Q(\omega\pi)$ die frühere Bedeutung hat und

$$F = -z l^2 = -z\left(\cos z - \frac{\sin z}{z}\right)^2,$$

$$G = -z l \sin z = -z \sin z \left(\cos z - \frac{\sin z}{z}\right)$$

ist.

Man kann auch schreiben

$$i = \gamma_1 J_e V\left[\left(4 - \frac{2}{\alpha}\right) F P + G Q\right],$$

da γ dem Emissionsstrom J_e und der Wechselspannung V proportional ist.

Wir betrachten nun die benutzte Versuchsanordnung. Das Lechersystem empfängt vom Sender eine Leistung, die teils die äußeren Verluste $R_0 J^2$ durch den Ohmschen Widerstand, die Strahlung usw. teils auch die Verluste Vi in der Röhre decken soll. Da V dem J proportional ist, kann man statt Vi auch $kJ^2 \frac{i}{V}$ schreiben. Der gesamte dämpfende Widerstand ist daher

$$R_0 + k\frac{i}{V} = R_0 + R_i.$$

Den von der Elektronenbewegung herrührenden Widerstand kann man also schreiben

$$R_i = \gamma_2 J_e\left[\left(4 - \frac{2}{\alpha}\right) F\left(\frac{\alpha\omega\tau}{2}\right) P(\omega\tau) + G\left(\frac{\alpha\omega\tau}{2}\right) Q(\omega\tau)\right].$$

Bei konstanter Wellenlänge (konstantem ω) ist R_i eine Funktion der Elektronenperiode τ und hängt von den beiden Parametern η und α ab. η ist eine Röhrenkonstante (der Teil der Elektronen, die nach einem Umlauf noch nicht vom Gitter eingefangen sind), α hängt von den Röhrendimensionen und Spannungen ab.

Um η zu schätzen, wurde an das Gitter und die Anode der Röhre (Philips E) dieselbe Spannung (2 bis 50 Volt) gelegt und die Gitter- und Anodeströme J_g und J_a gemessen. Es zeigte sich, daß $J_g/(J_g + J_a)$ rund 23% betrug. Da dies gleich $1 - \sqrt{\eta}$ sein soll, wird $\eta = 0{,}59$, was doch sicherlich ein zu hoher Wert ist, weil ja bei Barkhausenschaltung die Feldverteilung mehr Elektronen zum Gitter bringt.

In Fig. 6 sind die Widerstandskurven $R_i = R_i(\omega\tau)$ für $\eta = 0{,}55$ und $\alpha = 0{,}75$, 0,70, 0,65, 0,60, 0,55 gezeichnet.

Es ist ersichtlich, daß diese theoretischen Kurven von demselben Typus wie die experimentellen der Fig. 2 sind. Die experimentellen Kurven sollen den α-Werten 0,70, 0,66 und 0,61 entsprechen. Die erste Kurve ist ein Zwischending zwischen den theoretischen Kurven $\alpha = 0{,}75$ und $\alpha = 0{,}70$ und sollte also eigentlich einem ein wenig höheren α (z. B. $\alpha = 0{,}72$) entsprechen. Die zweite experimentelle Kurve liegt zwischen den theoretischen $\alpha = 0{,}70$ und $\alpha = 0{,}65$, die dritte stimmt mit $\alpha = 0{,}60$ überein. Unter Berücksichtigung der sehr vereinfachten Annahmen der Theorie muß man jedoch die Übereinstimmung als befriedigend ansehen.

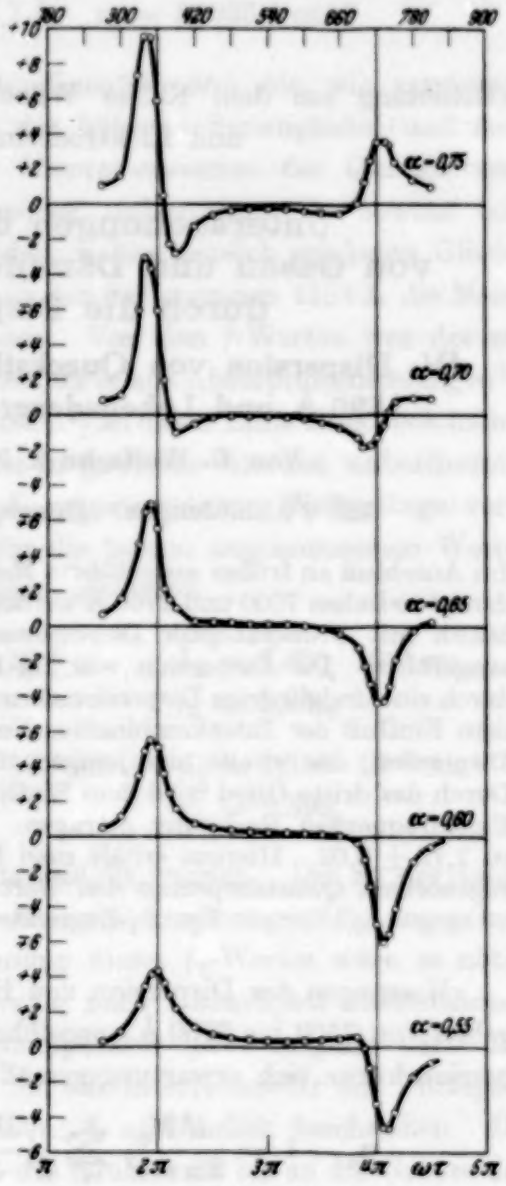


Fig. 6. Theoretische Widerstandskurven.

Untersuchungen über die Abhängigkeit des Widerstandes vom Emissionsstrom J_e haben gezeigt, daß bei nicht zu kleinen Spannungen und nicht zu großen Emissionen der Widerstand dem J_e genau proportional ist. Bei kleinen Spannungen ($V_g < 15$ Volt) kann man jedoch schon bei $J_e \sim 1$ mA wahrscheinlich von Raumladungen herrührende Störungen erkennen.

Eine Röhre mit Oxydkathode (Philips A 410) zeigte ähnliche Eigenschaften, nur ist der Widerstand um einen konstanten (jedoch vom Glühstrom abhängigen) Wert erhöht. Dies hängt von der Dämpfung des 50- bis 60-ohmigen Glühdrahtes ab, und hierdurch ist also die mangelnde Schwingungsfähigkeit der Oxydröhre erklärlich.

Die Untersuchung ist im Gange und es wird später ein genauer Bericht der Ergebnisse veröffentlicht werden.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, 4. April 1933.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

Untersuchungen über die Dispersion von Gasen und Dämpfen und ihre Darstellung durch die Dispersionstheorie.

IV. Dispersion von Quecksilberdampf zwischen 2800 und 1890 Å und Lebensdauer des Hg $7p\,^1P_1$-Zustandes.

Von **G. Wolfsohn** z. Z. Berlin-Charlottenburg.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Februar 1933.)

Im Anschluß an früher ausgeführte Messungen der Dispersion von Quecksilberdampf zwischen 7000 und 2700 Å werden mit einem Interferometer nach Jamin-Mach mit Flußspatoptik Dispersionsmessungen zwischen 2800 und 1890 Å ausgeführt. Die Dispersion von Hg-Dampf zwischen 7000 und 1890 Å wird durch eine dreigliedrige Dispersionsformel dargestellt. Das erste Glied entspricht dem Einfluß der Interkombinationslinie $6s\,^1S_0 - 7p\,^3P_1$ $\lambda = 2537$ Å auf die Dispersion, das zweite demjenigen der Linie $6s\,^1S_0 - 7p\,^1P_1$ $\lambda = 1850$ Å. Durch das dritte Glied wird dem Einfluß der weiter im Ultravioletten liegenden Eigenfrequenzen Rechnung getragen. Der f-Wert der Linie 1850 ergibt sich zu $1{,}19 \pm 0{,}02$. Hieraus erhält man für die Übergangswahrscheinlichkeit des zugehörigen Quantensprungs den Wert $A = 7{,}70 \cdot 10^8$, für die Lebensdauer des $7p\,^1P_1$-Zustandes $T = 1{,}30 \cdot 10^{-9}$.

Messungen der Dispersion von Hg-Dampf, die ich früher im Spektralgebiet von 7500 bis 2700 Å ausgeführt habe[1]), haben ergeben, daß die Dispersionskurve sich erwartungsgemäß durch eine Formel

$$n_0 - 1 = \frac{e^2 N_0}{2\pi m c^2} \sum_i \frac{f_i \lambda^2 \lambda_i^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2} = \frac{e^2 N_0}{2\pi m c^2} \sum_i \frac{f_i}{\nu_i^2 - \nu^2} \qquad (1)$$

für den Brechungsquotienten n_0 darstellen läßt (e, m Elektronenladung bzw. -masse, c Lichtgeschwindigkeit). Da man den Brechungsquotienten auf einen fiktiven Dampf von 0° und 760 mm Druck bezieht, der bei Hg die Dichte 0,00895 g/cm³ besitzt, so ist N_0 gleich der Avogadroschen Zahl pro Kubikzentimeter zu setzen. Zur Darstellung der Meßergebnisse mußten in Formel (1) drei ultraviolette Eigenfrequenzen angenommen werden, von

---

[1]) G. Wolfsohn, ZS. f. Phys. **63**, 634, 1930.

denen die beiden längerwelligen an den Stellen der beiden Absorptionslinien

$$6s\,{}^1S_0 - 7p\,{}^3P_1\colon\ \lambda_1 = 2537{,}3\ \text{Å},\quad \nu_1 = 39412{,}3\ \text{cm}^{-1}$$
$$6s\,{}^1S_0 - 7p\,{}^1P_1\colon\ \lambda_2 = 1849{,}7\ \text{Å},\quad \nu_2 = 54063{,}4\ \text{cm}^{-1}$$

fest angenommen wurden. Die dritte Eigenfrequenz, die, wie vermutet wurde, im wesentlichen den Einfluß der höheren Serienglieder und der anschließenden Kontinua der beiden Absorptionsserien des Quecksilbers zusammenfaßt, blieb dagegen weitgehend unbestimmt, da sowohl bei Koinzidenz dieser Eigenfrequenz mit dem wahrscheinlich stärksten Gliede $6s\,{}^1S_0 - 8p\,{}^1P_1$ ($\lambda = 1402{,}7$ Å) wie mit der Seriengrenze 1188 Å die Meßergebnisse gleich gut dargestellt wurden. Von den f-Werten war der zu 2537 gehörige Wert $f_1 = 0{,}0255$ zu setzen, da er aus Absorptionsmessungen[1]) wie aus Messungen der anomalen Dispersion[2]) an dieser Linie direkt bestimmt worden ist. f_2 und f_3 dagegen blieben in gewissen Grenzen unbestimmt, da sie in Abhängigkeit von der für λ_3 angenommenen Wellenlänge verschiedene Werte erhielten. Speziell für die beiden angenommenen Werte von λ_3 ergaben sich folgende Dispersionskonstanten

a) $\lambda_1 = 2{,}537 \cdot 10^{-5}$ cm $\quad \lambda_2 = 1{,}850 \cdot 10^{-5}$ cm $\quad \lambda_3 = 1{,}403 \cdot 10^{-5}$ cm
$\quad f_1 = 0{,}0255 \quad\quad f_2 = 0{,}713_2 \quad\quad f_3 = 2{,}266_5$

b) $\lambda_1 = 2{,}537 \cdot 10^{-5}$ cm $\quad \lambda_2 = 1{,}850 \cdot 10^{-5}$ cm $\quad \lambda_3 = 1{,}190 \cdot 10^{-5}$ cm
$\quad f_1 = 0{,}0255 \quad\quad f_2 = 0{,}956_5 \quad\quad f_3 = 2{,}590_9$

durch die die Messungen gleich gut dargestellt wurden. Der zu der Linie 1850 Å gehörige f_2-Wert konnte daher nur größenordnungsmäßig angegeben werden. Für eine genauere Bestimmung dieses f_2-Wertes wäre es nötig gewesen, die Messungen wesentlich weiter nach Ultraviolett auszudehnen, was mit der damals benutzten Quarzapparatur nicht möglich war. Inzwischen haben R. Ladenburg und ich ein Interferometer mit Flußspatoptik konstruiert und in dieser Zeitschrift[3]) ausführlich beschrieben. Da mit diesem Instrument die Dispersion des Sauerstoffs bis an die Grenze des Schumanngebietes gemessen werden konnte, erschien es aussichtsreich, auch die Dispersionskurve des Hg-Dampfes bis nahe an die Linie 1850 heran zu vervollständigen. Über die Ausführung und die Ergebnisse dieser Versuche wird im folgenden berichtet.

---

[1]) Chr. Füchtbauer, G. Joos u. O. Dinkelacker, Ann. d. Phys. **71**, 204, 1923.
[2]) R. Ladenburg u. G. Wolfsohn, ZS. f. Phys. **63**, 616, 1930.
[3]) R. Ladenburg u. G. Wolfsohn, ebenda **79**, 42, 1932.

Apparatur. Hinsichtlich der Konstruktion des Interferometers wird auf die angegebene Arbeit verwiesen [1]). Auch die Lichtquelle, das kontinuierliche Spektrum eines mit 3 Amp. belasteten wassergekühlten Entladungsrohres aus Quarz mit Wasserstoffüllung, sowie der benutzte Quarzspektrograph (ein 60°-Prisma, $f = 40$ cm) sind dort beschrieben worden. Die beiden Interferenzrohre von 80 cm Länge waren an den Enden durch aufgekittete planparallele Flußspatplatten von 3 mm Dicke verschlossen. An das eine der beiden Rohre wurde in der Mitte ein Ansatzrohr von 8 mm Durchmesser und 10 cm Länge senkrecht angesetzt und mit einem Tropfen Quecksilber gefüllt. Beide Interferenzrohre wurden mit einer gemeinsamen Heizwicklung (Hauptofen) versehen, die die Enden auf eine Länge von je 10 cm frei ließ. Das seitliche Ansatzrohr wurde durch einen abnehmbaren elektrischen Ofen getrennt vom Hauptofen geheizt. Die Temperatur wurde mittels zweier Silber-Konstantanthermoelemente an zwei Stellen gemessen, erstens in unmittelbarer Nachbarschaft des Hg-Tropfens, zweitens in der Mitte des Hauptofens. Die Temperaturmessung diente in erster Linie der genauen Konstanthaltung der Temperatur, die während der Belichtungszeit von 30 bis 60 Min. um nicht mehr als höchstens $^1/_{10}$ Grad variieren durfte. Die Temperatur des Hg-Tropfens wurde etwa 40° niedriger gehalten als in der Mitte des Hauptofens. Um die Destillation des Hg-Dampfes nach den kalten Enden der Röhren zu verlangsamen, wurden beide Röhren mit Argon von etwa 25 cm Druck gefüllt. Beide Röhren waren miteinander unter Zwischenschaltung eines Hahnes und einer mit flüssiger Luft gekühlten Ausfriertasche verbunden, ferner jede von ihnen mit der Pumpleitung. Das Argon wurde einer Bombe entnommen und durch eine Ausfriertasche hindurch in die Röhren eingeführt.

Meßmethode. Den Messungen wurde als Ergebnis der früheren Arbeit die Kenntnis des Brechungsquotienten für die Wellenlänge $\lambda^* = 2800$ Å zugrunde gelegt, und zwar wurde gesetzt:

$$n_0^* - 1 = 135{,}4 \cdot 10^{-5}.$$

Die Messungen erstreckten sich von dieser bis zur kürzesten mit dem benutzten Quarzspektrographen erreichten Wellenlänge $\lambda = 1890$ Å. Sie erfolgten in bekannter Weise durch Ausmessung der photographischen Auf-

[1]) Der Strahlengang des Instruments ist mit dem des gewöhnlichen Jaminschen Interferometers identisch. Jede der beiden Jaminplatten wird durch eine dünne planparallele halbdurchlässig platinierte Platte aus Flußspat und einen undurchlässigen Spiegel aus Hochheimscher Legierung ersetzt, die durch ein geeignet durchbohrtes Distanzstück aus Invarstahl planparallel miteinander verbunden sind.

nahmen des nach Anheizen der Öfen von schrägen Interferenzstreifen durchsetzten kontinuierlichen Spektrums. Kennt man an der Stelle λ^* die Anzahl k^* der beim Anheizen gewanderten Interferenzstreifen, ferner die aus der Vermessung der Platten zu ermittelnde Anzahl $\varkappa$ von Streifen, die an der Stelle λ mehr gewandert sind als bei λ^*, so ist

$$k = k^* + \varkappa \tag{2}$$

die Anzahl der bei der Wellenlänge λ gewanderten Streifen. Da wegen der Inhomogenität der Dampfschicht Dichte und Brechungsquotient längs der Interferenzrohre stetig variieren, ist

$$k = \frac{1}{\lambda}\int_0^l (n(x) - 1)\,\mathrm{d}x, \tag{3}$$

wobei die Koordinate x längs des Interferenzrohres vom einen Ende über die Gesamtlänge l zu erstrecken ist. Befinden sich in einem Volumenelement vom Querschnitt 1 cm² und der Höhe $\mathrm{d}x$ parallel zur Rohrachse $N_x\,\mathrm{d}x$ Hg-Atome, so gilt für den Brechungsquotienten des Hg-Dampfes in diesem Volumenelement

$$n(x) - 1 = (n_0 - 1)\cdot\frac{N_x}{N_0}. \tag{4}$$

Also wird

$$k = \frac{1}{\lambda}\,\frac{n_0 - 1}{N_0}\int_0^l N_x\,\mathrm{d}x = \frac{n_0 - 1}{\lambda}\,\Gamma \tag{5}$$

mit

$$\Gamma = \frac{1}{N_0}\int_0^l N_x\,\mathrm{d}x. \tag{6}$$

Kennt man Γ, so berechnet man nach (5)

$$k^* = \frac{n_0^* - 1}{\lambda^*}\cdot\Gamma \tag{7a}$$

und nach derselben Formel unter Benutzung von (2) für eine beliebige Wellenlänge λ des vermessenen Spektralbereiches

$$(n_0 - 1) = \frac{k\lambda}{\Gamma} = \frac{(k^* + \varkappa)\,\lambda}{\Gamma}. \tag{7b}$$

Zur Berechnung der Dispersionskurve ist also noch die Größe Γ zu ermitteln. Dies wurde durch die genaue Kenntnis des f-Wertes der Linie 2537 ermöglicht. Vor und nach jeder Aufnahme, die der Bestimmung des Dispersionsverlaufs diente, wurden unter Einschaltung von Kompensatorplatten unter den gleichen Temperaturbedingungen Hakenaufnahmen nach der Rosch-

destwenskymethode[1]) gemacht. Aus ihrer Vermessung konnte Γ ermittelt werden. In homogener Dampfschicht von der Länge l liegen die Haken bekanntlich[2]) an den Wellenlängen Λ, wo die Beziehung

$$\left(\frac{\mathrm{d}\,n}{\mathrm{d}\,\lambda}\right)_{\Lambda} l = n'_{\Lambda} \cdot l = -K \tag{8}$$

besteht, wobei

$$K = \left(\frac{n_K - 1}{\lambda} - n'_K\right) d$$

eine nur von den Eigenschaften der Kompensatorplatte, dem Brechungsquotienten n_K, der Dispersion $n'_K = \frac{\mathrm{d}\,n_K}{\mathrm{d}\,\lambda}$ und der Dicke d abhängige Konstante ist. Für eine inhomogene Dampfschicht tritt an Stelle von (8)

$$\int_0^l n'_{\Lambda}(x)\,\mathrm{d}\,x = -K \tag{8a}$$

Unter Benutzung von (4) ergibt sich

$$-K = \frac{n'_{0\Lambda}}{N_0} \int_0^l N_x\,\mathrm{d}\,x = n'_{0\Lambda} \cdot \Gamma. \tag{9}$$

Für n'_0 erhalten wir aus (1)

$$n'_0 = -\frac{e^2 N_0}{\pi m c^2} \sum \frac{f_i\,\lambda\,\lambda_i^4}{(\lambda^2 - \lambda_i^2)^2}.$$

In unmittelbarer Nachbarschaft der Absorptionslinie λ_i genügt es bekanntlich, nur das i-te Glied der Summe zu berücksichtigen, ferner im Nenner dieses Gliedes $\lambda^2 - \lambda_i^2$ durch $2\,\lambda_i\,(\lambda - \lambda_i)$, im Zähler λ durch λ_i zu ersetzen.

Dann wird

$$n'_{0\Lambda} = -\frac{e^2 N_0}{\pi m c^2} \frac{f_i \lambda_i^3}{4\,(\Lambda - \lambda_i)^2} = -\frac{e^2 N_0}{\pi m c^2} \frac{f_i \lambda_i^3}{A^2},$$

wo $A = 2\,(\Lambda - \lambda_i)$ den Hakenabstand bedeutet. Einsetzen in (9) ergibt schließlich

$$\Gamma = \frac{\pi m c^2}{e^2 N_0 f_i \lambda_i^3} A^2 K. \tag{10}$$

Mit

$$\lambda_i = 2{,}5373 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{cm}$$
$$f_i = 0{,}0255$$
$$\frac{e^2 N_0}{\pi m c^2} = 2{,}42 \cdot 10^6\,\mathrm{cm}^{-2}$$

wird

$$\Gamma = 9{,}922 \cdot 10^6\,A^2 K\,\mathrm{cm}.$$

---

[1]) D. S. Roschdestwensky, Trans. Opt. Inst. Leningrad **2**, Nr. 13, 1921.
[2]) Vgl. z. B. R. Ladenburg u. G. Wolfsohn, ZS. f. Phys. **63**, 634, 1930.

Als Kompensatorplatten wurden verwandt[1]):
eine kristalline Quarzplatte

$$d = 1{,}96\,\text{mm},\ n_K = 1{,}598,\ n'_K = -0{,}58 \cdot 10^4;\ K = 5{,}76 \cdot 10^3,$$

eine amorphe Quarzplatte

$$d = 2{,}90\,\text{mm},\ n_K = 1{,}5056,\ n'_K = -0{,}534 \cdot 10^4;\ K = 7{,}33 \cdot 10^3.$$

Die Hakenaufnahmen ergaben mit beiden Platten innerhalb der Meßfehler übereinstimmende Resultate.

Durchführung der Versuche. Nachdem etwa 250 mm Argon in beide Röhren bei geöffnetem Verbindungshahn eingeführt worden waren, wurde der Nullstreifen der auf den Spalt abgebildeten Interferenzstreifen mit dem quer über den Spalt gespannten, im Spektrum als horizontale Marke sichtbaren Faden in Übereinstimmung gebracht und hierauf der Hauptofen eingeschaltet. Nach Eintritt konstanter Temperatur wurde eine Aufnahme von 10 bis 15 Min. Belichtungszeit gemacht. Hierauf wurde der Verbindungshahn geschlossen und der zweite Ofen, der den Quecksilbertropfen erhitzte, in Betrieb gesetzt. Bei zwei Meßreihen betrug die Temperatur des Quecksilbertropfens nach Eintritt konstanter Temperatur 230 bzw. 250°, diejenige in der Mitte des Hauptofens in beiden Fällen 285°. Nun erfolgte eine Reihe von Aufnahmen mit Kompensatorplatten, wobei Belichtungszeiten von 2 Min. ausreichend waren, da es genügte, das Spektrum bis zu der Wellenlänge 2537 zu photographieren und nur der kürzerwellige Spektralbereich längere Belichtungszeiten erforderte. Hierauf folgte eine Aufnahme ohne Kompensatorplatte von 30 bis 60 Min. und eine Exposition des Cu-Bogens als Vergleichsspektrum. Anschließend wurden wieder mehrere Aufnahmen mit Kompensatorplatten gemacht. Sämtliche Aufnahmen befanden sich auf derselben Platte. Mit Ausnahme der ersten Aufnahme herrschten bei allen gleiche Temperaturbedingungen. Die Temperatur wurde durch Nachregulierung der Heizstromstärken der beiden Öfen konstant gehalten und am Galvanometer dauernd kontrolliert. Schwankungen von $^1/_{100}$ Grad erzeugten gut meßbare Ausschläge.

Auswertung der Aufnahmen. Von den Aufnahmen wurden nur diejenigen ausgewertet, bei denen die Hakenaufnahmen vor und nach der Hauptaufnahme innerhalb der Meßfehler übereinstimmende Resultate gaben. Die Hakenmessungen bereiteten insofern Schwierigkeiten, als es nicht möglich war, beide Haken bei gleicher Stellung des Kondensors gleich scharf abzubilden. Dies ist eine Folge der durch die Versuchsanordnung

[1]) Dispersionskonstanten von Quarz nach Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen. Bd. 1, S. 915.

bedingten vertikalen Schichtung des Dampfes im Interferenzrohr. Bei einer Reihe von Aufnahmen konnte daher nur der Abstand eines Hakens von der Absorptionslinie gemessen werden. Da jedoch beide Haken vollständig symmetrisch zur Linie liegen, wird dadurch kein systematischer Fehler in die Messung hineingetragen, sondern nur die Meßgenauigkeit etwas herabgesetzt. An der Auswertung der von schrägen Interferenzstreifen durchzogenen langfristigen Aufnahme wurde eine Korrektur angebracht, die sich aus der Ausmessung der ersten Aufnahme bei kaltem Quecksilbertropfen ergab. Denn da die Übereinstimmung der Meßmarke mit dem Nullstreifen durch die visuelle Einstellung vor der ersten Aufnahme nicht vollkommen hergestellt werden konnte, waren auch auf dieser Aufnahme die Streifen gegen die Meßmarke schwach geneigt, so daß die Meßmarke innerhalb des vermessenen Spektralbereichs von 0,5 bis 1 Streifen geschnitten wurde. Diese Anzahl war als positive oder negative Korrektur an dem Ergebnis der Vermessung der Hauptaufnahme [die Größe $\varkappa$ in Gleichung (2)] anzubringen, je nachdem die Neigung entgegengesetzt oder gleichsinnig mit der durch den Quecksilberdampf hervorgerufenen Neigung der Interferenzstreifen war. Ein systematischer Fehler wird durch die Meßmethode noch insofern erzeugt, als beim Anheizen des Quecksilbertropfens die Dichte des Füllgases in dem einen Interferenzrohr schwach steigt. Dies bewirkt eine Streifenverschiebung, die im gleichen Sinne erfolgt wie diejenige, die durch das Verdampfen des Quecksilbers hervorgerufen wird, und verursacht damit eine scheinbare Vergrößerung des Brechungsquotienten. Eine Ab-

Fig. 1. Interferenzstreifen in der Umgebung der Linie 2537 (Vergrößerung 2,5fach).

schätzung dieses Fehlers ergibt jedoch, daß er vernachlässigt werden kann. Überdies wurde diese Streifenverschiebung nach Entfernung des Quecksilbers aus dem Interferenzrohr direkt gemessen, indem zwei Aufnahmen miteinander verglichen wurden, bei denen der Ansatzofen einmal ungeheizt, das andere Mal geheizt war. Auch hierbei zeigten sich keine die Meßfehler überschreitenden Unterschiede.

Eine gewisse Schwierigkeit bietet schließlich die „Überbrückung" der Linie 2537. Wie Fig. 1 zeigt, rücken bei Annäherung von der langwelligen Seite her an diese Linie die Streifen wegen des steilen Anstiegs der Dispersionskurve so eng aneinander, daß sie schließlich nicht mehr voneinander

getrennt werden können. Entsprechend ist auch auf der kurzwelligen Seite eine Auflösung der Streifen erst von einem gewissen Abstand von der Linie an möglich. Die Ordnungszahl des ersten, auf der kurzwelligen Seite wieder meßbaren Streifens bleibt also unbestimmt, jedoch ist bekannt, daß ihre Differenz gegen die Ordnungszahl des letzten auf der langwelligen Seite meßbaren Streifens eine ganze Zahl ist. Wegen der genauen Kenntnis des f-Wertes der Linie 2537 und damit des Verlaufs der Dispersionskurve in

Tabelle 1.

Brechungsquotient von Quecksilberdampf. $(n-1)\cdot 10^6$.

1	2	3	4	5	6	7
λ (Å)	Beobachtet	Mittlerer Fehler	Berechnet nach Gleichung (11)	Differenz beobachtet berechnet	Berechnet nach Gleichung (12)	Differenz beobachtet berechnet
7000	90,4 (frühere Messungen)	—	88,8	1,6	90,4	0
6500	91,3	—	89,7	1,6	91,2	0,1
6000	92,4	—	91,0	1,4	92,5	— 0,1
5500	93,9	—	92,6	1,3	94,0	— 0,1
5000	95,6	—	94,9	0,7	96,3	— 0,7
4500	98,5	—	98,0	0,5	99,4	— 0,9
4000	102,4	—	102,8	— 0,4	104,1	— 1,7
3500	109,3	—	111,2	— 1,9	112,3	— 3,0
3000	123,8	—	127,8	— 4,0	128,8	— 5,0
2900	128,9	—	133,7	— 4,8	134,6	— 5,7
2800	135,4	—	141,6	— 6,2	142,3	— 6,9
2700	148	2	154	— 6	155	— 7
2600	185	3	187	— 2	187	— 2
2590	193	3	195	— 2	196	— 3
80	206	3	208	— 2	208	— 2
70	222	5	227	— 5	227	— 5
60	258	4	261	— 3	262	— 4
50	344	4	349	— 5	349	— 5
2520	4	2	9	— 5	9	— 5
10	57	3	64	— 7	64	— 7
00	86	1	90	— 4	90	— 4
2490	104	1	105	— 1	106	— 2
80	115	2	116	— 1	116	— 1
2450	135	2	135	0	135	0
00	153	2	153	0	153	0
2350	167	2	168	— 1	168	— 1
00	183	2	182	1	182	1
2250	199	4	198	1	197	2
00	219	4	216	3	216	3
2150	242	4	241	1	240	2
00	276	4	274	2	272	4
2050	324	6	322	2	320	4
00	401	6	400	1	397	4
1950	555	5	554	1	552	3
00	1007	10	1007	0	1006	1
1890	1232	8	1236	— 4	1232	0

der Umgebung dieser Linie ist jedoch damit eine völlig eindeutige Festlegung der unbekannten Ordnungszahl gegeben, da der zu überbrückende Bereich sehr schmal ist. Er reicht von 2550 bis 2525 Å.

Meßergebnisse. Tabelle 1 enthält unter Spalte (2) die Meßergebnisse dieser Arbeit unter Hinzufügung der früher gewonnenen Zahlen von $\lambda = 7000$ bis 2800 Å. Bei 2800 Å sind, wie schon erwähnt, die neuen Messungen an die früheren angeschlossen. Die neuen Zahlen sind Mittelwerte von vier vermessenen Platten, von 2000 Å an sind nur noch drei Platten vermessen. Da die prozentuale Meßgenauigkeit innerhalb des vermessenen Spektralbereiches sehr verschieden ist, sind die mittleren Fehler einzeln angegeben (Spalte 3). Die Meßgenauigkeit beträgt durchschnittlich 1 bis 2%, hängt aber naturgemäß auch vom Absolutwert der Größe $n - 1$ ab, ferner von der Steilheit der Dispersionskurve an der betreffenden Stelle. Sie ist daher z. B. in der Umgebung der Linie 2537 beträchtlich geringer.

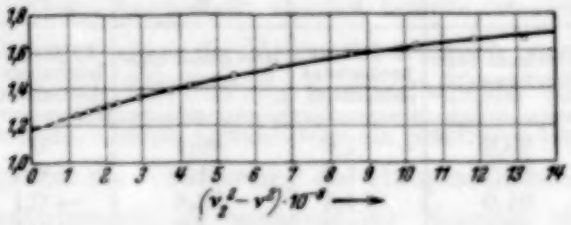


Fig. 2.

Dispersionsformel. Die Ausdehnung der Messungen bis zu der Wellenlänge 1890 Å ist ausreichend, um nunmehr den f-Wert der Linie 1850 mit großer Genauigkeit zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde von den Messungen zunächst der bekannte Betrag abgezogen, den die Linie 2537 zum Brechungsquotienten beiträgt:

$$n_1 - 1 = 1{,}21 \cdot 10^6 \frac{0{,}0255}{15{,}5343 \cdot 10^8 - \nu^2}.$$

Die übrigbleibende Funktion ist im Meßbereich überall stetig und von der Form

$$n^* - 1 = 1{,}21 \cdot 10^6 \left\{ \frac{f_2}{\nu_2^2 - \nu^2} + \frac{f_3}{\nu_3^2 - \nu_2} + \cdots \right\},$$

wobei $\nu_2 = 54063{,}4\ \mathrm{cm}^{-1}$ die zu $\lambda_2 = 1849{,}7$ gehörige Wellenzahl bedeutet. Nunmehr wurde die Funktion

$$\frac{(n^* - 1)(\nu_2^2 - \nu^2)}{1{,}21 \cdot 10^6} = f_2 + \frac{f_3(\nu_2^2 - \nu^2)}{\nu_3^2 - \nu^2} + \cdots = f_2 + \frac{f_3 x}{\nu_3^2 - \nu_2^2 + x} + \cdots$$

$$(x = \nu_2^2 - \nu^2)$$

im Meßbereich gegen x aufgetragen. Diese Funktion, die in Fig. 2 dargestellt ist, konvergiert für $x \to 0$ gegen den gesuchten f_2-Wert. Von der Genauigkeit, mit der sich die durch den gestrichelten Teil der Kurve an-

gedeutete Extrapolation nach Null durchführen läßt, hängt die Zuverlässigkeit ab, mit der f_2 bestimmt werden kann. Die genaue Extrapolation wurde numerisch durchgeführt; sie ergab für f_2 den Wert

$$f_2 = 1{,}18_4.$$

Nach Abzug des Gliedes

$$n_2 - 1 = 1{,}21 \cdot 10^6 \frac{f_2}{\nu_2^2 - \nu^2}$$

von $n^* - 1$ blieb ein Rest, der sich nach der Methode der kleinsten Quadrate befriedigend durch ein *einziges* Dispersionsglied mit den Konstanten

$$f_3 = 1{,}348 \qquad \nu_3^2 = 50{,}105 \cdot 10^8$$

darstellen ließ. Die Messungen lassen sich also, ebenso wie früher, durch eine dreikonstantige Dispersionsformel darstellen:

$$n_0 - 1 = 1{,}21 \cdot 10^6 \left\{ \frac{0{,}0255}{15{,}5443 \cdot 10^8 - \nu^2} + \frac{1{,}184}{29{,}2285 \cdot 10^8 - \nu^2} + \frac{1{,}348}{50{,}105 \cdot 10^8 - \nu^2} \right\} \tag{11}$$

mit den Dispersionskonstanten

$$\lambda_1 = \frac{1}{\nu_1} = 2537{,}3 \text{ Å}, \qquad f_1 = 0{,}0255,$$

$$\lambda_2 = \frac{1}{\nu_2} = 1849{,}7 \text{ Å}, \qquad f_2 = 1{,}184,$$

$$\lambda_3 = \frac{1}{\nu_3} = 1412{,}7 \text{ Å}, \qquad f_3 = 1{,}348.$$

Die nach Formel (11) berechneten Werte sind in Tabelle 1 unter Spalte 4 eingetragen und in Fig. 3 graphisch dargestellt. Die Differenzen zwischen Beobachtungen und Berechnungen (Spalte 5) werden in dem früher gemessenen langwelligen Bereich durch die folgenden Formeln beseitigt, die dafür aber im Mittel etwas größere Abweichungen zeigt:

$$n_0 - 1 = 1{,}21 \cdot 10^6 \left\{ \frac{0{,}0255}{15{,}5343 \cdot 10^8 - \nu^2} + \frac{1{,}190}{29{,}2285 \cdot 10^8 - \nu^2} + \frac{1{,}565}{55{,}835 \cdot 10^8 - \nu^2} \right\} \tag{12}$$

$$\lambda_1 = 2537{,}3 \text{ Å} \qquad f_1 = 0{,}0255$$
$$\lambda_2 = 1849{,}7 \qquad f_2 = 1{,}190$$
$$\lambda_3 = 1338{,}2 \qquad f_3 = 1{,}565$$

Die mit dieser Formel berechneten Werte finden sich in Tabelle 1 unter Spalte 6, die Differenzen unter 7. Der Vergleich von (11) mit (12) zeigt,

daß wesentliche Unterschiede nur bei den Konstanten f_3 und ν_3 bestehen. Für beide Formeln bleiben aber die Abweichungen zwischen Beobachtungen und Berechnungen an zwei Stellen ziemlich groß: 1. in der Umgebung der Linie 2537, wo wegen der Steilheit der Dispersionskurve die Genauigkeit der Messungen geringer war; 2. zwischen 2600 und 4000 Å. Dies deutet auf eine geringe Inhomogenität der Messungen hin, die durch den Anschluß der neuen Meßreihe an die frühere entstanden ist.

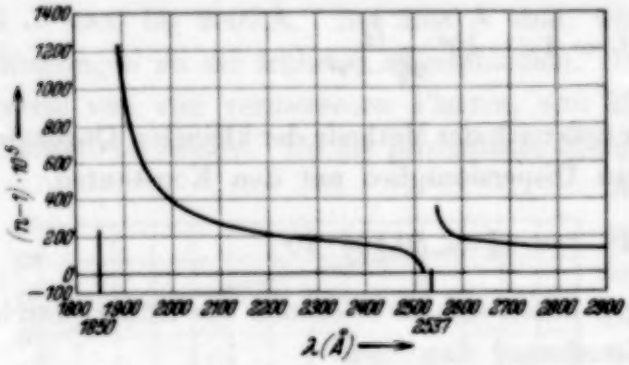


Fig. 3. Dispersionskurve von Hg-Dampf zwischen 2900 und 1890 Å.

Lebensdauer des $7p\,{}^1P_1$*-Zustandes.* Aus den Messungen ergibt sich der f-Wert der Quecksilberresonanzlinie $6s\,{}^1S_0 - 7p\,{}^1P_1$ $\lambda = 1849{,}7$ Å zu

$$f_2 = 1{,}19 \pm 0{,}02.$$

Hieraus erhält man für die Übergangswahrscheinlichkeit des zugehörigen Quantensprungs nach der Formel[1])

$$A_{ki} = f_{ki} \frac{8\pi^2 e^2 \nu_0^2}{m c^3} \tag{13}$$

den Wert

$$A_2 = 7{,}70 \cdot 10^8.$$

Der reziproke Wert dieser Zahl ist die mittlere Lebensdauer des ${}^1P_1$-Zustandes

$$T_2 = 1{,}30 \cdot 10^{-9}.$$

Zum Vergleich sind in Tabelle 2 die entsprechenden Zahlen für die Interkombinationslinie $6s\,{}^1S_0 - 7p\,{}^3P_1$ $\lambda = 2537$ Å bzw. deren oberen Zustand $7p\,{}^3P_1$ angegeben und die gleichen Angaben für Cd und Zn hinzugefügt, soweit sie bekannt sind. Die f-Werte der entsprechenden Cd-Linien sind von Kuhn[2]) durch Messung der Magnetorotation an diesen Linien bestimmt worden. Die Zahlen der Tabelle sind die von ihm angegebenen Zahlen. Ferner hat Zemansky[3]) durch Messung der Linienabsorption den f-Wert von 2288 neu bestimmt und in Übereinstimmung mit Kuhn $f = 1{,}19$ gefunden. Die Relativzahlen f_2/f_1 für Zn und Cd sind von Filippov[4])

[1]) Vgl. R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **4**, 451, 1921.
[2]) W. Kuhn, Mitt. d. Dän. Akad. **7**, 12, 1925; Naturwissensch. **14**, 48, 1926.
[3]) M. W. Zemansky, ZS. f. Phys. **72**, 587, 1931.
[4]) A. Filippov, Phys. ZS. d. USSR. **1**, 289, 1932.

durch Messung der anomalen Dispersion an diesen Linien in ungesättigtem Dampf bestimmt worden. Diese Zahlen sind in der entsprechenden Spalte angegeben. Die Übergangswahrscheinlichkeiten sind aus den f-Werten nach Formel (13) berechnet. Die Lebensdauern der oberen Zustände sind in jedem Fall die reziproken Zahlen der Übergangswahrscheinlichkeiten, da diese Zustände nur durch den *einen* Übergang in den Grundzustand zerfallen können.

Tabelle 2.

		λ	$f_{1,2}$	f_2/f_1	$A_{1,2}$	A_2/A_1
Zn	$6s\,^1S_0 - 7p\,^1P_1$	2139,3	—	7200	—	$1{,}48 \cdot 10^4$
	$6s\,^1S_0 - 7p\,^3P_1$	3076,0	—		—	
Cd	$6s\,^1S_0 - 7p\,^1P_1$	2288,8	$1{,}20 \pm 0{,}05$	680	$5{,}06 \cdot 10^8$	$1{,}38 \cdot 10^3$
	$6s\,^1S_0 - 7p\,^3P_1$	3261,2	$1{,}9 \cdot 10^{-3} \pm 0{,}2$		$4{,}0 \cdot 10^5$	
Hg	$6s\,^1S_0 - 7p\,^1P_1$	1849,7	$1{,}19 \pm 0{,}02$	46,8	$7{,}70 \cdot 10^8$	$0{,}88 \cdot 10^2$
	$6s\,^1S_0 - 7p\,^3P_1$	2536,5	$0{,}0255 \pm 0{,}0005$		$8{,}75 \cdot 10^6$	

Auf die gesetzmäßige Änderung der Verhältnisse A_2/A_1 mit der Ordnungszahl des betreffenden Elementes haben schon Prokofiew[1]) und Filippov[2]) hingewiesen und gezeigt, daß sich in diese Gesetzmäßigkeit auch die Elemente Ca, Sr, Ba einfügen, die dieselbe Elektronenkonfiguration s^2 der äußeren Elektronen besitzen. Nach Pauli[3]) ist zu erwarten, daß

$$\left(\frac{\Delta\nu}{\delta\nu}\right)^2 \sim \frac{A_2}{A_1} \tag{14}$$

ist, wobei $\Delta\nu$ die Singulett-Triplettaufspaltung[4]), $\delta\nu$ die Triplettaufspaltung bedeutet. Die Paulische Beziehung ist, wie Tabelle 3 zeigt, so gut erfüllt, wie man erwarten kann. Die Abweichungen sind erwartungsgemäß am größten bei den schweren Elementen, wo die Singulett-Triplettaufspaltung von derselben Größenordnung ist wie die Triplettaufspaltung.

Die Lage der Eigenfrequenz ν_3, zwischen 1412 und 1338 Å ist gut verständlich, wenn die Intensität der Absorptionslinien des Quecksilberdampfes innerhalb der Serien mit wachsender Gliednummer schnell abnimmt, so daß der wesentliche Beitrag von den Linien $6s\,^1S_0 - 8p\,^1P_1$

[1]) W. Prokofiew, ZS. f. Phys. **50**, 701, 1928.

[2]) A. Filippov, l. c.

[3]) W. Pauli, jr., Handb. d. Phys. XXIII, 252ff., 1926.

[4]) Von Prokofiew wird $\Delta\nu$ gleich dem Abstand des Grundterms $^1S_0$ vom Abstand des Schwerpunkts des Tripletts $^3P_{2,1,0}$ gesetzt. Infolge dieses Irrtums ist bei ihm die Beziehung (14) nur sehr schlecht erfüllt und er ersetzt sie daher durch die empirisch gefundene Formel

$$\left(\frac{\Delta\nu}{\delta\nu}\right)^{2{,}44} = \frac{A_2}{A_1}$$

mit der gleichen Bedeutung für $\Delta\nu$.

$\lambda = 1402{,}7$ Å und $6s\,{}^1S_0 - 8p\,{}^3P_1$ $\lambda = 1435{,}6$ Å herrührt. In diesem Fall[1]) würde f_3 im wesentlichen die Summe der f-Werte dieser Linien und der höheren Serienglieder sein und sollte etwa die Größe 0,8 besitzen; denn es ist dann, wie nach dem f-Summensatz zu erwarten ist, die Summe aller f-Werte gleich 2. Daß f_3 wesentlich größer — zwischen 1,3 und 1,6 — gefunden wurde, ist wahrscheinlich auf den Einfluß der kürzlich von

Tabelle 3.

Element	Singulett-Triplett-aufspaltung $\Delta\nu$	Triplettaufspaltung $\delta\nu$	$\frac{\Delta\nu}{\delta\nu}$	$\frac{A_2}{A_1}$	$\left(\frac{\Delta\nu}{\delta\nu}\right)^2 / \frac{A_2}{A_1}$
Ca	8 390	158	53,1	$7{,}98 \cdot 10^4$	$3{,}53 \cdot 10^{-2}$
Zn	14 035	579	24,2	1,48	3,97
Sr	6 995	581	12,0	$3{,}71 \cdot 10^3$	3,88
Cd	12 432	1713	7,25	1,38	3,81
Ba	4 977	1248	3,99	$2{,}98 \cdot 10^2$	5,33
Hg	12 274	6398	1,92	0,88	4,19

Beutler[2]) aufgefundenen Absorptionsserien zurückzuführen, bei denen ein Elektron der $5d^{10}$-Schale angeregt wird. Die tiefsten und zugleich intensivsten Glieder dieser Serien $5d^{10}\,6s^2\,{}^1S_0 - 5d^9\,6s^2\,6p^{3,1}P_1$ bei 1301 bzw. 1168 Å liegen gerade in dem Bereich der Hauptserie des Quecksilbers[3]). Quantitative Aussagen zu der interessanten Frage nach der Intensität der von Beutler gefundenen Linien können jedoch aus den in der Anmerkung [1]) angegebenen Gründen nicht gemacht werden.

Herrn Prof. Ladenburg danke ich herzlichst für sein dauerndes förderndes Interesse an dieser Arbeit und für die Überlassung der wertvollen optischen Apparate, die ihm von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt wurden.

[1]) Der Wert f_0, durch den die Eigenfrequenzen ν_i mit den f-Werten f_i in der Dispersionsformel zusammengefaßt werden, ist durch die Beziehung

$$f_0 = \frac{\left(\sum \frac{f_i}{\nu_i^2 - \nu^2}\right)^2}{\sum \frac{f_i}{(\nu_i^2 - \nu^2)^2}}$$

(R. Ladenburg u. G. Wolfsohn, ZS. f. Phys. **79**, 61, 1932) bestimmt. Nur in dem Falle, daß die höheren Serienglieder sehr kleine f-Werte haben, die in der Summe wesentlichen Glieder also sämtlich in dem *engen* Spektralbereich zwischen 1400 und 1300 Å liegen, ist f_0 in guter Annäherung gleich Σf_i.

[2]) H. Beutler, Naturwissensch. **20**, 673, 1932.

[3]) Die angegebenen Wellenlängen verdanke ich einer freundlichen Mitteilung von Herrn Beutler.

Zur Theorie der Thermospannungen zwischen Halbleiter und Metall auf Grund der Fermischen Statistik.

Von **G. Mönch** in Erlangen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 30. März 1933.)

Die Thermospannung an den Enden eines Thermoelementes, für dessen Einzelteile Entartung—Nichtentartung—Entartung vorliegt, wird für den Fall einer Temperaturabhängigkeit der Elektronenkonzentration im Halbleiter, wie sie bei Cu_2O anzunehmen ist, nach der Fermischen Statistik berechnet. Die Rechnung führt bei Cu_2O auf eine Beziehung, die im wesentlichen nur das über den Halbleiter zu erstreckende Teilintegral des Gesamtpotentials enthält. Danach ist die Thermospannung allein durch die Größe der Temperaturabhängigkeit der Elektronenkonzentration bestimmt. Das Ergebnis stimmt im Absolutwert mit Messungen von Vogt denkbar gut überein.

Nach der Elektronentheorie auf Grund der Fermischen Statistik berechnet Sommerfeld[1]) die Thermospannung an den Enden eines vollständigen Thermoelements, das sich aus den Leiterteilen PR und SQ von gleichem Material mit der Elektronenkonzentration n_1 und RS mit n_2 zusammensetzt (Fig. 1). In P und Q ist die Temperatur gleich und von der Größe T. Außerdem stimmt hier die Elektronenkonzentration überein; sie ist $n = n_1$. In R, dem Ort der Temperatur T', ändert sich die Elektronenkonzentration n von n_1 auf n_2. S hat die Temperatur T'', n geht hier von n_2 in n_1 über (n ist im Falle des Halbleiters noch als Funktion von T anzusehen).

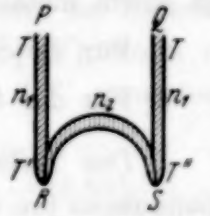


Fig. 1. Schematische Darstellung eines Thermoelementes. PR und QS sind Leiterteile aus ein und demselben Material mit der Elektronenkonzentration n_1; RS aus einem anderen der Elektronenkonzentration n_2. T, T', T'' sind die absoluten Temperaturen der einzelnen Punkte.

Die Spannung zwischen P und Q ist nach (62)[2])

$$\Theta = -\int_P^Q F \,\mathrm{d}x = -\frac{2k}{e}\int_P^Q \frac{V_1}{V_0}\frac{\partial T}{\partial x}\,\mathrm{d}x - \frac{k}{e}\int_P^Q T\frac{\partial \ln A}{\partial x}\,\mathrm{d}x. \qquad [1]$$

A enthält die Elektronenkonzentrationen.

Gleichung [1] wurde von Sommerfeld für beide Fälle $A \ll 1$ und $A \gg 1$, also Nichtentartung und Entartung in großen Zügen ausgewertet.

---

[1]) A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **47**, 47, 1928.

[2]) Alle runden Klammern beziehen sich auf Sommerfelds Aufsatz, wo auch die Bedeutung von V_1/V_0 und A zu finden ist.

Von besonderem Interesse ist für uns der Fall einer Thermokette, für die zum Teil Nichtentartung (wie für Halbleiter z. B. Cu_2O wegen A etwa 10^{-7}) und zum Teil Entartung anzunehmen ist; also z. B. die Thermoelementzusammensetzung Metall—Kupferoxydul—Metall. Theoretische Aussagen über eine derartige Zusammenstellung können mit Meßergebnissen Vogts[1]) verglichen werden.

1. *Berechnung der Thermospannung eines Elementes aus einem Metall und einem Halbleiter.*

Zur Berechnung der Thermospannung an den Enden eines solchen Elementes ist das Integral [1] über die ganze Wegstrecke von P bis Q zu erstrecken. Die Integration ist einmal für die Teilintervalle P bis R, R bis S und S bis Q auszuführen. Hinzu kommen die Potentialwerte, die sich aus der Integration über die Strecken $R - \mathrm{d}x$ bis $R + \mathrm{d}x$ und $S - \mathrm{d}x$ bis $S + \mathrm{d}x$ ergeben, wo zwar für jede Stelle R wie S die Temperatur konstant ist, die Elektronenkonzentration sich jedoch sprunghaft (hier als stetig angenommen) ändert.

Die Teilintegrale sollen getrennt voneinander behandelt werden und zwar:

1. für das Gebiet $n = n_1$ von P bis R und S bis Q. Da diese Teile aus einem metallischen Leiter sein sollen, gilt $A \gg 1$.

2. Für die Sprungstellen der Elektronenkonzentrationen in R und S.

3. Für das Gebiet des Halbleiters $n = n_2(T)$, also von R bis S.

1. Das Teilintegral über den Leiter (P bis R, S bis Q, $A \gg 1$) ergibt Spannungen pro Grad der Größenordnung bis 10 Mikrovolt [vgl. Sommerfelds Rechnungen (62b) und folgende]. Da die Spannung pro Grad des hier betrachteten Thermoelements, wie sich aus nachfolgenden Rechnungen ergeben wird, von der Größe 1 mV/Grad ist (in Übereinstimmung mit der Erfahrung), so kann dieser erste Anteil gegenüber den folgenden vernachlässigt werden.

2. Das Teilintegral für die Sprungstellen der Elektronenkonzentrationen (in R und S) berechnet sich aus $\int eF\mathrm{d}x = Wi$ als die Wi-Werte an den Grenzflächen [nach den auf (55) folgenden Gleichungen]. Ihre Summe ist:

$$(Wi_{\text{Metall}} - Wi_{\text{Halbleiter}})_{\text{bei } R} + (Wi_{\text{Halbleiter}} - Wi_{\text{Metall}})_{\text{bei } S} = [(Wi_M)_R - (Wi_M)_S] - [(Wi_H)_R - (Wi_H)_S].$$

[1]) W. Vogt, Ann. d. Phys. **7**, 186, 1930.

(Wi_{Metall}) ist nach (56) durch $kT \ln A$ gegeben. Infolge 34a) wird $kT \ln A$ in zweiter Näherung:

$$Wi_M = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3n_1}{4\pi G}\right)^{2/3} - \frac{(2\pi m k \cdot T)^2}{24 m h^2}\left(\frac{3n_1}{4\pi G}\right)^{-2/3}{}^{1}). \qquad [2]$$

Die Differenz der Wi_M an den Stellen R und S ist:

$$(Wi_M)_R - (Wi_M)_S = -\frac{(2\pi m k)^2}{24 m h^2}\left(\frac{3n_1}{4\pi G}\right)^{-2/3}(T'^2 - T''^2).$$

(Die Konstanten sind in elektromagnetischen Einheiten einzusetzen.) Überschlagsmäßig ist dieser Ausdruck für $n_1 = 10^{22}$ und $T' = 300^0$ K, $T'' = 301^0$ K von der Größenordnung Mikrovolt und deswegen hier zu vernachlässigen.

($Wi_{\text{Halbleiter}}$): Zur Bildung der entsprechenden Beziehung $(Wi_H)_R - (Wi_H)_S$ für Halbleiter setzen wir in $kT \ln A = Wi$ den Wert für A aus (33) ein und erhalten in elektromagnetischen Einheiten:

$$Wi_H = kT \ln A = kT \ln\left[\frac{n_2 h^3}{G}(2\pi m k T)^{-3/2}\right], \qquad [3]$$

oder in Volt:

$$V_i = 1{,}98 \cdot 10^{-4} T\left[\log n_2(T) - \frac{3}{2}\log T + \log\left(\frac{h^3}{G}(2\pi m k)^{-3/2}\right)\right].$$

Die Differenz der in R und S gebildeten Ausdrücke wird bei Berücksichtigung der für n_2 anzunehmenden Beziehung $n_2 = n' \varphi(T)$, worin n' temperaturunabhängig und $\ln \varphi(T)$ als proportional mit $1/T$ anzusehen ist [nach Vogt[2])]:

$$V_i' - V_i'' = 1{,}98 \cdot 10^{-4}(T' - T'')[\log n' - \tfrac{3}{2}\log T^* - 15{,}69].$$

[Der Vereinfachung wegen wurde $T' \ln T' - T'' \ln T'' = (T' - T'') \ln T^*$ gesetzt.] n' ist für die von Vogt benutzten Cu_2O-Proben, mit dessen Messungen unsere Ergebnisse verglichen werden sollen, größenordnungsmäßig 10^{18} bis 10^{19}.

Für $T' = 300^0$, $T'' = 301^0$, $T^* = 300^0$ und $n' = 10^{18}$ wird $V_i' - V_i'' = 2{,}8 \cdot 10^{-4}$ Volt, für gleiche Temperaturen und $n' = 10^{19}$ wird $V_i' - V_i'' = 0{,}8 \cdot 10^{-4}$ Volt.

Da sich der für Θ (nach [1]) aus der Integration über das für n_2 stetige Gebiet R bis S errechnete Wert größer als 10^{-3} Volt und somit von gleicher

---

[1]) Die Abweichung dieser Gleichung von (34a) im Originalaufsatz erklärt sich aus einem dort vorgekommenen Druckfehler. Es muß statt $-2/3$ im Exponent $-4/3$ stehen.

[2]) W. Vogt, a. a. O.

Größe wie die gemessenen Thermospannungen ergibt, so kann auch der Anteil der $W i_{\text{Halbleiter}}$ in erster Näherung vernachlässigt werden.

3. Das Teilintegral für den Halbleiter (R bis S; $A \ll 1$) ist nach [1] unter Berücksichtigung der Beziehung für A nach (33):

$$\Theta = -\frac{2k}{e}\int_R^S \frac{\partial T}{\partial x}\,\mathrm{d}x - \frac{k}{e}\int_R^S T\frac{\partial \ln n}{\partial x}\,\mathrm{d}x + \frac{3}{2}\frac{k}{e}\int_R^S T\frac{\partial \ln T}{\partial x}\,\mathrm{d}x,$$

oder nach partieller Integration:

$$\Theta = -\frac{2k}{e}(T''-T') - \frac{k}{e}\Big[T\ln n\Big]_R^S + \frac{k}{e}\int_R^S \ln n\,\frac{\partial T}{\partial x}\,\mathrm{d}x + \frac{3}{2}\frac{k}{e}(T''-T'). \quad [4]$$

Wird wiederum $n = n'\,\varphi(T)$ geschrieben, worin n' temperaturunabhängig und $\ln\varphi(T)$ proportional $1/T$ ist, so geht [4] über in

$$\Theta = -\frac{1}{2}\frac{k}{e}(T''-T') + \frac{k}{e}\int_{T'}^{T''} \ln\varphi\,\mathrm{d}T. \quad [5]$$

Gleichung [5] ist in erster Annäherung die Thermospannung an den Enden einer Thermokette Metall—Halbleiter—Metall. *Die Thermospannung ist demnach nicht von der Größe der Elektronenkonzentration in den beiden Medien, sondern durch die Größe des Faktors φ, der die Änderung der Elektronenkonzentration mit der Temperatur angibt, bestimmt.*

Die Vernachlässigung der unter 1. und 2. berechneten Teilintegrale entspricht folgender Vorstellung: An den ungleich temperierten Enden des Kupferoxydulstückes bildet sich nach [5] wegen $A \ll 1$, verstärkt durch die Temperaturabhängigkeit der Elektronenkonzentration eine Spannung der Größe 1 mV pro Grad. Diese Spannung wird auch im wesentlichen an den zwei Metalldrähten gemessen, die an den Enden des Kupferoxydulstückes befestigt sind.

Setzt man an Stelle des Metalles einen zweiten Halbleiter, so subtrahieren sich zwei Ausdrücke der Art [5]. Das erste Glied fällt dabei heraus, und es entsteht die Gleichung:

$$\Theta = \frac{k}{e}\int_{T'}^{T''} \ln\frac{\varphi_2}{\varphi_1}\,\mathrm{d}T. \quad [6]$$

II. Vergleich mit den Meßergebnissen.

Um die Beziehungen durch die Erfahrung nachzuprüfen, benutzen wir die Meßergebnisse Vogts[1]). Er stellte nach Koenigsberger[2]) n in

[1]) W. Vogt, a. a. O.
[2]) J. Koenigsberger u. O. Reichenheim, Phys. ZS. **7**, 570, 1906.

der Form $n_0 e^{-\frac{\varepsilon \cdot V}{k \cdot T}}$ dar. Sie entspricht der oben vorausgesetzten Art der Temperaturabhängigkeit, denn es kann $n' = n_0$, $\varphi(T) = e^{-\frac{\varepsilon \cdot V}{k \cdot T}}$ gesetzt werden. Nach Wilson[1]) und neuerdings nach E. Engelhard[2]) ist die Koenigsbergersche Darstellungsform unzureichend.

Für uns ist die Art der Zerlegung in diesem Zusammenhang ohne Belang, sie muß sich nur in die Form eines Produktes aus einem temperaturunabhängigen (n') und einem temperaturabhängigen Faktor φ, dessen Logarithmus proportional $1/T$ ist, bringen lassen. Es genügt für uns, zu wissen, daß tatsächlich $e^{-\frac{\varepsilon \cdot V}{k \cdot T}}$ mit den von Vogt gefundenen Konstanten die von ihm gemessene Temperaturabhängigkeit richtig darstellt. Wir müssen dabei die Darstellung nur als eine rein empirische ansehen und jede physikalische Auslegung etwa von V ablehnen.

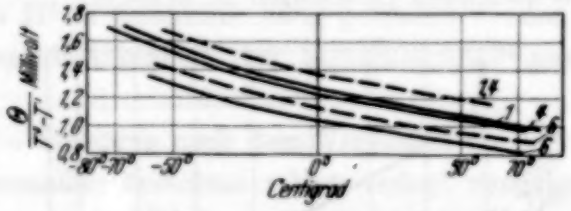


Fig. 2. ——: $\frac{\Theta}{T'' - T'}$ nach [7] berechnet für die Cu_2O-Proben 1, 4 und 6. – – –: Kurven, die Vogts Meßergebnisse an den drei Cu_2O-Proben darstellen. Dabei streuen die Werte so, daß Platte 1 von 4 nicht unterschieden werden kann.

Der von Vogt benutzte Ansatz ergibt in [5] eingeführt, wenn Θ gleich in Volt ausgedrückt wird:

$$\Theta_{\text{Volt}} = -0{,}43 \cdot 10^{-4} (T'' - T') - 2{,}303\, V_{\text{Volt}} \log \frac{T''}{T'}. \qquad [7]$$

Diese Gleichung läßt zusammen mit den von Vogt angeführten Werten von V die Größe von $\Theta/(T'' - T')$ berechnen. Das Ergebnis der Berechnung für die Daten der Platte 1, 4 und 6 zeigt Fig. 2[3]). Die Meßergebnisse Vogts

---

[1]) H. A. Wilson, Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 458, 1931; **134**, 277, 1931; **136**, 487, 1932.

[2]) E. Engelhard, erscheint demnächst in den Annalen der Physik.

[3]) Bei der Berechnung wurde $T'' - T' = 1$ angenommen. Besonders zu beachten ist in [5] die Proportionalität von Θ mit $\ln T''/T'$ und nicht mit $T'' - T'$. Es wird deswegen $\Theta/T'' - T'$ verschieden ausfallen, je nach der Größe von

wurden von ihm durch die gestrichelten, hier auch eingezeichneten Kurven wiedergegeben. Die Meßpunkte schwanken leider derart, daß der Unterschied zwischen 1 und 4 experimentell nicht eindeutig feststellbar war.

Für die bei der theoretischen Ableitung angenommenen Vereinfachungen ist die Übereinstimmung der errechneten und gemessenen Werte eine bessere, als man erwarten durfte. Hiermit ist aber auch gleich die Beziehung [6] an der Erfahrung geprüft, denn der berechnete Abstand der Kurven 1, 4 von 6 in Richtung der Ordinaten (Größe Θ aus [6]) stimmt mit der experimentell gefundenen Differenz gut überein.

Erlangen, Physikalisches Institut der Universität, März 1933.

$T'' - T'$; die Abhängigkeit ist aus Fig. 3 zu ersehen (die Berechnung wurde für $V = 0{,}3$, $T = 300°$ ausgeführt). Vogt hat seine Messungen bei 10 bis 20° Temperaturdifferenz durchgeführt. Seine Thermospannungen pro Grad können wegen der verschiedenen Größe von $T'' - T'$ um etwa 0,02 mV voneinander abweichen. Es wäre also verfehlt, die Streuung seiner Meßpunkte durch diese grundsätzlich zu erwartenden Differenzen zu erklären.

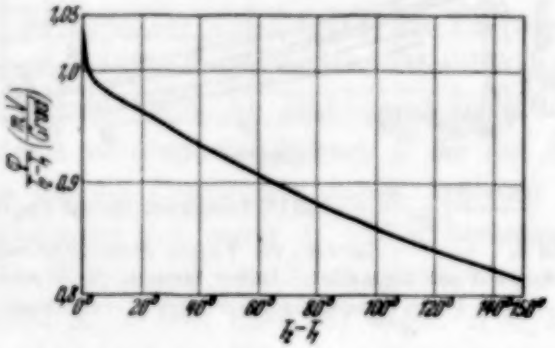


Fig. 3. $\Theta/T'' - T'$ (berechnet) in Abhängigkeit von $T'' - T'$.

Da Baedeker (Ann. d. Phys. **22**, 749, 1907) mit großen Temperaturdifferenzen arbeitete, so erklärt die Berücksichtigung der Proportionalität mit $\ln T''/T'$ zum Teil den von ihm gefundenen kleinen Wert von 0,5 mV/Grad.

Über die Streuung von Neutronen an Protonen.

Von **E. Wigner**, zur Zeit in Budapest.

(Eingegangen am 17. März 1933.)

Die Streuung von Neutronen an Protonen wird unter der Annahme berechnet, daß sich ihre Wechselwirkung durch ein Potential beschreiben läßt, das sich auf nur sehr kleine Entfernungen erstreckt. Dieses Potential wird mit dem Massendefekt des Ureyschen Wasserstoffs in Zusammenhang gebracht.

1. Die Streuung von Neutronen an Atomkernen wurde schon von Massey[1]) behandelt. Wenn diese Frage im folgenden erneut angegriffen wird, so sei dies damit entschuldigt, daß sich die Masseyschen Untersuchungen in erster Reihe mit der Streuung an schweren Kernen beschäftigen, während im folgenden die Streuung an Protonen besprochen und mit dem Massendefekt des H^2 in Zusammenhang gebracht werden soll. Außerdem soll die Richtungsabhängigkeit der Streuintensität genauer besprochen werden.

Man kann die Streuung nach dem Verfahren von Faxén und Holtsmark[2]) folgendermaßen berechnen: Man zerlegt zunächst die einfallende ebene, monochromatische Welle in Wellen, bei denen der Gesamtdrehimpuls feste, scharfe Werte hat. Zu diesem Zweck benutzt man das Koordinatensystem, in dem der Schwerpunkt des ganzen Systems ruht, dann hängt die Wellenfunktion nur von den Differenzen x, y, z der Koordinaten des Protons und Neutrons ab. Die einfallende Welle sei $e^{ipz/h}$; die Wellenfunktion eines Zustandes mit dem Gesamtdrehimpuls l und einer Komponente des Drehimpulses parallel Z gleich Null, sei ψ_l. Dann schreibt man zunächst

$$e^{ipz/h} = a_0\psi_0 + a_1\psi_1 + a_2\psi_2 + \cdots \tag{1}$$

Dabei ist

$$\psi_0 = r^{-1}\sin pr/h; \quad \psi_1 = \partial\psi_0/\partial z;$$

$$\psi_2 = \left(2\frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\psi_0; \text{ usw.}$$

Die Koeffizienten a_l erhält man am einfachsten durch Vergleich des Wertes und der verschiedenen Differentialkoeffizienten nach z auf beiden Seiten

[1]) H. S. W. Massey, Proc. Roy. Soc. London (A) **138**, 460, 1932.
[2]) H. Faxén u. J. Holtsmark, ZS. f. Phys. **45**, 307, 1927.

von (1) im Anfangspunkt des Koordinatensystems; die ersten $l-1$ Differentialkoeffizienten von ψ_l verschwinden in diesem Punkt. Man erhält so

$$e^{i\,p\,r/h} = \frac{\sin p\,r/h}{p\,r/h} - \frac{3\,i\,h}{p}\cos\vartheta\,\frac{\partial}{\partial r}\,\frac{\sin p\,r/h}{p\,r/h} + \cdots \qquad (1\,a)$$

Dabei ist ϑ der Winkel zwischen der Z-Achse und der Richtung nach x, y, z. Die einzelnen Glieder in (1) sind Lösungen der potentialfreien Schrödingergleichung $-h^2\,\Delta\,\psi_l = p^2\,\psi_l$, sie müssen ersetzt werden durch Lösungen φ_l der wirklichen Schrödingergleichung (h ist die Plancksche Konstante dividiert durch 2π)

$$-h^2\,\Delta\,\varphi_l = \left(p^2 - M\,V\,(r)\right)\varphi_l, \qquad (2)$$

wo M die Protonenmasse ist und p den Impuls der Teilchen im Schwerpunktsystem bedeutet, so daß die Relativgeschwindigkeit $2\,p/M$ ist. Das Ersetzen der ψ_l durch die φ_l geschieht durch Addition von Funktionen f_l zu den ψ_l, die denselben Drehimpuls wie die entsprechenden ψ_l haben und deren Benehmen im Unendlichen die einer auslaufenden Welle ist, die also im Unendlichen proportional den Ausdrücken

$$r^{-1}\,e^{i\,p\,r/h},\quad \frac{\partial}{\partial z}\,r^{-1}\,e^{i\,p\,r/h},\quad \left(2\,\frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right) r^{-1}\,e^{i\,p\,r/h}\ \text{usw.}$$

sind. Die gestreute Welle ist dann $f_0 + f_1 + f_2 + \cdots$

Schon die Streuversuche von I. Curie und Joliot[1]) lassen erkennen, daß die Streuung im wesentlichen kugelsymmetrisch ist und jedenfalls die Vorwärtsstreuung nicht so ausgesprochen bevorzugt ist, wie etwa bei der Streuung von α-Teilchen. Dieser allgemeine Charakter der Streuung wird auch durch die neueren Versuche von Dunning und Pegram[2]) bestätigt. Daher liegt es nahe, anzunehmen, daß die gestreute Welle im wesentlichen aus dem kugelsymmetrischen f_0 allein besteht. Dem würde entsprechen, daß $\psi_1, \psi_2, \ldots$ schon beinahe Lösungen der Schrödingergleichung (2) mit Potential sind, d. h. das Glied $M\,V\,\varphi_l$ in (2) für $l \neq 0$ klein ist. Das ist sicher der Fall, sobald der Abstand a, in dem V sehr klein wird, wesentlich kleiner als die Wellenlänge h/p ist. Dies führt dazu, die Halbwertsbreite des Potentials kleiner als e^2/mc^2 anzunehmen[3]).

2. Nun sei die Rechnung durchgeführt, zunächst mit einem „kastenförmigen" Potential, das für $r < a$ gleich $-v$, für $r > a$ gleich Null ist.

[1]) I. Curie u. F. Joliot, La projection des noyaux atomiques par un rayonnement très pénétrant. Paris 1932. J. L. Destouches, Etat actuel de la théorie du neutron. Paris 1932.

[2]) J. R. Dunning u. G. B. Pegram, Phys. Rev. **43**, 497, 1933.

[3]) Vgl. auch E. Wigner, ebenda **43**, 252, 1933.

Die Wellenfunktion des *diskreten* stationären Zustandes ist für $r < a$ gleich $r^{-1} \sin p_0 r/h$, für $r > a$ gleich $c r^{-1} e^{i p_1 (r-a)/h}$, wo p_1 positiv imaginär, $-p_1^2/M = \varepsilon$ die Bindungsenergie [nach Bainbridge[1]) ungefähr das Dreifache der Ruheenergie des Elektrons] und $p_0^2 = M(v - \varepsilon)$ ist. Die Forderung der Stetigkeit der Wellenfunktion und ihres Differentialquotienten ergibt in bekannter Weise (es ist $a/h = a'$):

$$p_0 \operatorname{ctg} p_0 a' = i p_1 = -\sqrt{M\varepsilon}, \tag{3}$$

d. h. es muß, damit überhaupt ein stationärer Zustand existiere,

$$\sqrt{M(v-\varepsilon)}\, a' > \frac{\pi}{2}$$

sein. Durch Reihenentwicklung erhält man (man setze $p_0 a' = \pi/2 + x$ und entwickle nach x):

$$\sqrt{M(v-\varepsilon)} = \frac{\pi}{2a'} + \frac{2\sqrt{M\varepsilon}}{\pi} - \frac{8 M \varepsilon a'}{\pi^3} \cdots \tag{3a}$$

Diese Reihe konvergiert um so besser, je kleiner a' ist, für alle wirklich in Frage kommenden a' genügen die ersten zwei bis drei Glieder.

Nun berechnen wir f_0, den kugelsymmetrischen Teil der gestreuten Welle. Für $r < a$ ist wiederum $\varphi_0 = c r^{-1} \sin p_i r/h$, für $r > a$ jedoch

$$\varphi_0 = \frac{\sin p_a r/h}{p_a r/h} + b r^{-1} e^{i p_a (r-a)/h}, \tag{4}$$

wo p_a diesmal reell ist. Es ergibt sich

$$b = -\frac{h}{p_a} \frac{p_i \operatorname{ctg} p_i a' \sin p_a a' - p_a \cos p_a a'}{p_i \operatorname{ctg} p_i a' - i p_a} \tag{4a}$$

oder mit Hilfe von $p_i^2 = p_a^2 + Mv$ und (3a) die Reihe

$$b = -\frac{h}{i p_a + \sqrt{M\varepsilon}} - \frac{h a'}{2} + \cdots \tag{4b}$$

Die erste Näherung der Bornschen Stoßtheorie würde für b ergeben[2]):

$$b = \frac{h M v}{2 p_a^2} e^{i p_a a'} \left(a' - \frac{1}{2 p_a} \sin 2 p_a a' \right).$$

Sie ist also im vorliegenden Falle nicht ausreichend.

---

[1]) K. T. Bainbridge, Phys. Rev. **42**, 1, 1932; J. D. Hardy, E. F. Barker u. D. U. Dennison, Phys. Rev. **42**, 279, 1932.

[2]) Vgl. L. Brillouin, Die Quantenstatistik, S. 262. Berlin 1931.

Es sei nun f_1 berechnet. Für $r < a$ gilt

$$\varphi_1 = c \cos\vartheta \frac{\partial}{\partial r} \frac{\sin p_i r/h}{p_i r/h},$$

für $r > a$ dagegen

$$\varphi_1 = -\frac{3ih}{p_a} \cos\vartheta \frac{\partial}{\partial r} \frac{\sin p_a r/h}{p_a r/h} + b \cos\vartheta \frac{\partial}{\partial r} \frac{e^{ip_a(r-a)/h}}{ip_a r/h}. \quad (5)$$

Die Stetigkeitsbedingungen für $r = a$ ergeben

$$b = \left(\frac{12}{\pi^3} - 1\right) ih p_a a'^2. \quad (5a)$$

Die Streuung der Neutronen mit dem Drehimpuls 1 fällt daher schon in die Größenordnung, die wir bei (4b) vernachlässigt haben. Wir führen (5) trotzdem weiter mit, um die Bedeutung einer Vorwärtsstreuung beurteilen zu können.

Die gesamte gestreute Welle ergibt sich mithin für $r \to \infty$

$$f_0 + f_1 + \cdots = r^{-1} e^{ip_a(r-a)/h} \left(-\frac{h}{\sqrt{M\varepsilon} + ip_a} - \frac{a}{2} + \frac{0{,}21\, ip_a a^2}{h} \cos\vartheta\right). \quad (6)$$

Die Intensität der Streuung im Schwerpunktssystem in der Richtung ϑ ist daher

$$J_\vartheta = \left(\frac{h\sqrt{M\varepsilon}}{M\varepsilon + p_a^2} + \frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{p_a h}{M\varepsilon + p_a^2} + \frac{0{,}21\, p_a a^2}{h} \cos\vartheta\right)^2. \quad (6a)$$

Eine wesentliche Vorwärtsstreuung ist also dann zu erwarten, wenn erstens p_a nicht viel kleiner als $\sqrt{M\varepsilon}$ ist (diese Bedingung ist bei den meisten Versuchen erfüllt), außerdem muß aber $0{,}21\, a^2 (p_a^2 + M\varepsilon)/h^2$ nicht viel kleiner als 1 sein. Die Asymmetrie der Streuung im Schwerpunktssystem ist daher nach (6a) direkt ein Maß für die Ausbreitung des Wechselwirkungspotentials zwischen Neutron und Proton. Eine bevorzugte Rückwärtsstreuung ist nur zu erwarten, wenn dieses Potential auch abstoßende Gebiete hat.

Um die absolute Größe des Wirkungsquerschnitts q von Proton und Neutron zu berechnen, müssen wir beachten, daß die Dichte beider Teilchenarten für die Wellenfunktion (1) gleich 1 ist, die Anzahl der Zusammenstöße pro Kubikzentimeter und Sekunde daher $2 q p_a/M$ (da die Relativgeschwindigkeit $2 p_a/M$ ist). Die Anzahl der aneinandergestreuten Paare mit dem Schwerpunkt im betrachteten Kubikzentimeter und dem gegenseitigen Abstand zwischen r und $r + 1$ ist daher gerade q. Durch Quadrieren

von (6) und Integrieren in diesem Gebiet erhält man für diese Größe bis auf Glieder mit a^2.

$$q = \frac{8\pi h^2}{M} \frac{1 + a\sqrt{M\varepsilon}/h}{E + 2\varepsilon}, \tag{7}$$

wo E die kinetische Energie $2p_a^2/M$ des Neutrons bei ruhendem Proton ist.

Bei dem Eckartschen Potential[1]) $V(r) = -4v_0/(1 + e^{r/\varrho})(1 + e^{-r/\varrho})$ tritt an Stelle des Faktors $1 + a\sqrt{M\varepsilon}/h$ der Ausdruck $1 + 4\varrho\sqrt{M\varepsilon}/h$. Das Eckartsche schmiegt sich an das hier benutzte Kastenpotential mit $a = 2{,}5\,\varrho$ und $v = 0{,}61\,v_0$ am besten an. Die beiden Ausdrücke für die Streuung sind daher nicht allzu verschieden.

Die Messungen von Meitner und Philipp[2]) ergeben bei Energien von $0{,}5 \cdot 10^6$ bis $2 \cdot 10^6$ Elektronenvolt für die Neutronen einen Wirkungsradius, der größer als $8 \cdot 10^{-13}$ cm ist. Für $a = 0$ gibt (7) bei diesen Energien die Werte $8 \cdot 10^{-13}$ bzw. $10 \cdot 10^{-13}$ cm, bei größeren a noch größere. Die Werte, die man aus den Messungen von I. Curie und Joliot[3]) ableiten kann, sind viel kleiner und stehen im Widerspruch zu (7). Die Messungen von Dunning und Pegram entsprechen dagegen den Meitner-Philippschen.

3. Am einfachsten wird das Bild, wenn man $a = 0$ annimmt, d. h. ein in einem unendlich schmalen Gebiet unendlich großes Potential. Dann wird der Stoßquerschnitt unabhängig davon, wie das Potential im einzelnen aussieht. Aus diesem Grunde und da die Meitner-Philippschen Versuche dieser Vorstellung vorläufig nicht widersprechen, seien ihre Konsequenzen etwas ausführlicher erörtert.

Die Wellenfunktion wird für jeden endlichen Abstand der Teilchen voneinander der Gleichung $-h^2 \Delta \psi = ihM\partial\psi/\partial t$ genügen, und die Existenz des Potentials wird sich nur in einem singulären Benehmen der Wellenfunktion äußern, wenn man die Teilchen einander nähert[4]). Entwickelt

---

[1]) C. Eckart, Phys. Rev. **35**, 1303, 1930.

[2]) L. Meitner u. K. Philipp, Naturwissensch. **20**, 929, 1932.

[3]) l. c.

[4]) Die Möglichkeit, gewisse Singularitäten in der Wellenfunktion zuzulassen und insbesondere die Notwendigkeit, bei gewissen singulären Potentialen ($1/r^n$ bei $n > 2$) solche Singularitäten anzunehmen, wurde in einer bisher nicht publizierten Arbeit von J. v. Neumann untersucht. Für die Möglichkeit, seine unpublizierte Arbeit zu studieren, sowie für andere mannigfache Anregungen sei Herrn v. Neumann auch an dieser Stelle bestens gedankt.

man die Wellenfunktion nach Kugelfunktionen der Richtung ϑ, φ der Verbindungslinie der Teilchen

$$\psi = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \varphi_{lm}(\xi, \eta, \zeta, r)\, P_{lm}(\vartheta, \varphi) \tag{8}$$

(ξ, η, ζ sind die Schwerpunktskoordinaten, r der Abstand der Teilchen voneinander), so werden die φ_{lm} mit $l \neq 0$ auch für $r = 0$ regulär sein (sogar verschwinden): je kleiner der Radius des Potentialberges ist, um so weniger wird er sich bei den φ_{lm} mit $l \neq 0$ bemerkbar machen. Dies geht für φ_{10} auch aus (5a) hervor: b verschwindet, wenn a zu Null geht.

In φ_0 tritt dagegen bei $r = 0$ eine Singularität auf. In (4) haben wir die stationären Zustände bestimmt, sie haben für $r > a$, also im vorliegenden Falle überall, die Form

$$\varphi_0 = \frac{\sin p r/h}{p r/h} + \frac{b}{r} e^{i p r/h} = c\left(\frac{\sin p r/h}{p r/h} + b' \frac{\cos p r/h}{r}\right). \tag{9}$$

Dabei ergibt sich b' aus (4b) zu

$$b' = \frac{b}{1 + i b p/h} = -\frac{h}{\sqrt{M \varepsilon}}, \tag{9a}$$

so daß der Koeffizient des Gliedes $1/r$ zum Koeffizienten des konstanten Gliedes in einem vom Energieparameter unabhängigen Verhältnis steht. Da sich jede Wellenfunktion als eine Linearkombination stationärer Zustände schreiben läßt, gilt dies für alle Wellenfunktionen. Man kann das Potential ganz weglassen und an seine Stelle diese Grenzbedingung einführen, — ε ist dabei der einzige diskrete Eigenwert.

Ob diese Annahme über das Potential zur Beschreibung der Streuversuche geeignet ist (und ob man die Verhältnisse überhaupt durch ein Potential beschreiben kann), kann wohl nur an Hand weiterer Versuche entschieden werden. Es ist ja bekannt[1]), daß man dieses Potential für das Diracsche Elektron nicht mehr verallgemeinern kann.

[1]) Vgl. J. L. Destouches, l. c.

Über die gestrichenen Terme der Erdalkalispektren.

Von **H. C. Brinkman** in Groningen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 19. April 1933.)

Mittels theoretischer Überlegungen wird der von Russell und Saunders mit x bezeichnete Term in den Spektren von Ca, Sr und Ba als ein $pd\ ^1D$-Term erkannt. Die wahrscheinliche Lage der zur selben Elektronenkonfiguration gehörigen ^1P- und ^1F-Terme wird abgeschätzt.

In einer früheren Arbeit[1]) wurden die von Slater[2]), Condon und Shortley[3]) und Johnson[4]) gegebenen Formeln über die Wechselwirkung von zwei Valenzelektronen in einem Atom mittels einer gruppentheoretischen Methode abgeleitet und erweitert. Ich möchte hier an einem Beispiel zeigen, wie diese Formeln bei der Analyse eines Spektrums behilflich sein können.

Die gestrichenen Terme in den Spektren von Ca, Sr und Ba sind von Russell und Saunders als Zustände erkannt worden, in denen beide Valenzelektronen angeregt sind[5]). Russell und Saunders geben u. a. die Termwerte der zu einer pd-Konfiguration gehörigen ^3P-, ^3D- und ^3F-Terme an, nicht aber die Werte der zur selben Konfiguration gehörigen Terme ^1P, ^1D und ^1F.

Wir beschränken uns vorläufig auf Ca. Für das Ca-Spektrum teilen Russell und Saunders die folgenden Werte für die Tripletterme mit:

$^3P_2$ 9964,3	4,8	$^3D_3$ 11045,3	40,0	$^3F_4$ 13407,6	78,3
$^3P_1$ 9969,1	1,9	$^3D_2$ 11085,3	27,3	$^3F_3$ 13485,9	88,0
$^3P_0$ 9971,0		$^3D_1$ 11112,0		$^3F_2$ 13573,9	

Außerdem geben sie viele nicht analysierte Terme, von denen uns die folgenden interessieren:

X 8594,9,	x 13469,1,
Y 8614,2,	W 17973,8,
Z 8767,0,	q_5 15818,5.

Eine Deutung der zur pd-Konfiguration gehörigen Singuletterme findet sich bei Wentzel[6]), Russell[7]) und im Kayserschen Handbuch der

---

[1]) H. C. Brinkman, ZS. f. Phys. **79**, 753, 1932.
[2]) J. C. Slater, Phys. Rev. **34**, 1293, 1929.
[3]) E. U. Condon u. G. H. Shortley, ebenda **37**, 1025, 1931.
[4]) M. H. Johnson Jr., ebenda **38**, 1635, 1931.
[5]) H. N. Russell u. F. A. Saunders, Astrophys. Journ. **61**, 38, 1925.
[6]) G. Wentzel, ZS. f. Phys. **34**, 730, 1925.
[7]) H. N. Russell, Astrophys. Journ. **66**, 190, 1927.

Spektroskopie[1]). Wir stellen die verschiedenen Deutungen der Singulettterme in einer Tabelle zusammen:

Deutung nach:	Wentzel	Russell	Kayser
$pd\,^1D_2$	x	x	X
$pd\,^1P_1$	q_5	$ps\,^1P_1$ [2])	—
$pd\,^1F_3$	W (bei Ba) [3])	Y	Y

In der vorliegenden Arbeit wollen wir versuchen, die Lage der Singulettterme theoretisch abzuschätzen, wobei wir von den von Russell und Saunders angegebenen Werten der Tripletterme ausgehen[4]). Bekanntlich findet man die relativen Lagen der zu einer einzigen Elektronenkonfiguration gehörigen Terme durch eine Störungsrechnung, wobei die elektrostatische Abstoßung der beiden Elektronen und die Spin-Bahnkopplung die Störung bilden. Zuerst vernachlässigen wir die Spin-Bahnkopplung und betrachten also nur die elektrostatische Abstoßung der beiden Elektronen. Dies ist gestattet, weil die Multiplettaufspaltung gegenüber dem gegenseitigen Abstand der verschiedenen Multiplette klein ist. Aus einer Störungsrechnung, wobei die elektrostatische Abstoßung als Störung auftritt, findet man nach Slater die relative Lage der Schwerpunkte der verschiedenen Multiplette. Condon und Shortley (l. c.) haben die relative Lage dieser Schwerpunkte für eine pd-Konfiguration berechnet:

$$
\begin{aligned}
{}^3P\colon\ & F_0 + 7F_2 - G_1 - 63G_3,\\
{}^3D\colon\ & F_0 - 7F_2 + 3G_1 - 21G_3,\\
{}^3F\colon\ & F_0 + 2F_2 - 6G_1 - 3G_3,\\
{}^1P\colon\ & F_0 + 7F_2 + G_1 + 63G_3,\\
{}^1D\colon\ & F_0 - 7F_2 - 3G_1 + 21G_3,\\
{}^1F\colon\ & F_0 + 2F_2 + 6G_1 + 3G_3.
\end{aligned}
$$

Hier sind die F und G Konstanten, welche sich als gewisse Integrale über die radialen Teile der ungestörten Eigenfunktionen ergeben. Für die Schwerpunkte der Triplette finden wir aus den oben zitierten Angaben von Russell und Saunders folgende Werte:

$$^3P\colon\ 9967,\quad ^3D\colon\ 11072,\quad ^3F\colon\ 13467.$$

[1]) H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie, Bd. 8, S. 357, 1932.

[2]) Russell hat einen Term vom Wert 12573,3, der schon von Paschen als ein normaler $ps\,^1P_1$-Term erkannt wurde, mit dem $pd\,^1P_1$-Term identifiziert.

[3]) Wentzel hat den von Russell und Saunders mit W bezeichneten Term bei Ba mit dem $pd\,^1F_3$-Term identifiziert.

[4]) Die Angabe des $^3F_4$-Terms zu 13497,6 im Kayserschen Handbuch dürfte wohl ein Druckfehler sein.

Aus der gegebenen Lage der Schwerpunkte der Tripletterme bestimmen sich die Konstanten F_2, G_1 und G_3 als Funktionen von F_0 zu:

$$7\,F_2 = -\,12520 + F_0,$$
$$G_1 = -\,2684 + 0{,}2\,F_0,$$
$$7\,G_3 = -\,2200 + 0{,}2\,F_0.$$

Dies ergibt für die Lage der unbekannten Terme:

$$^1D\colon 13970, \quad ^1P\colon -35010 + 4\,F_0, \quad ^1F\colon -20640 + 2{,}6\,F_0.$$

Die Lage des ^1D-Terms läßt sich also absolut ermitteln. Sein Wert stimmt annähernd mit dem Wert des obengenannten Terms x, welchen schon Russell, Saunders und Wentzel als einen ^1D-Term vermuteten, überein, und er dürfte also wohl mit diesem Term identisch sein. Auch über die ^1P- und ^1F-Terme läßt sich etwas aussagen. Weil unsere Termwerte negative Energien sind, so folgt aus der Definition des Slaterschen F_2, daß F_2 immer negativ sein muß[1]) (vgl. Slater, l. c., und Condon und Shortley, l. c.). Aus dem berechneten Wert von F_2 folgt also, daß $F_0 < 12520$ und $^1P < 15000$, $^1F < 11900$ sein muß.

Betrachten wir jetzt die Multiplettaufspaltung, so können wir einige weitere Folgerungen ziehen. Aus den oben gegebenen Werten der Multiplettaufspaltung bemerken wir, daß beim ^3D-Multiplett das Landésche Intervallverhältnis 3 : 2 sehr gut erfüllt ist, während das ^3P- eine kleinere und das ^3F-Multiplett eine größere Abweichung vom Landéschen Intervallverhältnis 2 : 1 bzw. 4 : 3 zeigt. Das möchten wir durch folgende Betrachtungen erklären.

Bekanntlich findet man die Multiplettaufspaltung durch Lösung der zur Störungsmatrix der Spin-Bahnkopplung gehörigen Säkulargleichung. Wir betrachten nur die Kopplung des Spins eines Elektrons an die Bahn desselben Elektrons und nicht die in meiner oben zitierten Arbeit berechnete Kopplung des Spins eines Elektrons an die Bahn des anderen. Mit dieser Vernachlässigung ist die Matrix der Spin-Bahnkopplung für die pd-Konfiguration von Johnson (l. c., S. 1639) angegeben. Für die explizite Form der Matrix verweisen wir auf seine Arbeit. Wenn, wie in unserem Falle, die gegenseitigen Abstände der Multiplette, verglichen mit der Multiplettaufspaltung, groß sind, so erhält man eine erste Näherung, wenn man bei der Berechnung der Multiplettaufspaltung alle Elemente außerhalb der Hauptdiagonale gleich Null setzt. Die berechnete Aufspaltung zeigt dann

[1]) F_0 ist in unserer Rechnung abhängig vom willkürlich wählbaren Nullpunkt der Energieskale und braucht also nicht negativ zu sein.

die Landéschen Intervallverhältnisse. In der zweiten Näherung setzt man die Elemente außerhalb der Diagonale nicht mehr gleich Null. In dieser Näherung stören die Multiplettkomponenten mit gleichem J-Wert einander, und zwar stoßen zwei Komponenten mit gleichem J-Wert einander ab.

In unserem Falle nehmen wir zunächst an, daß wir alle Elemente außerhalb der Diagonale gleich Null setzen dürfen, mit Ausnahme derjenigen, die sich auf die zwei folgenden Wechselwirkungen beziehen. Der $^1D_2$-Term liegt nach unserer Deutung zwischen der $^3F_2$- und der $^3F_3$-Komponente von ^3F. Der $^1D_2$-Term und der $^3F_2$-Term werden einander durch ihre Nähe

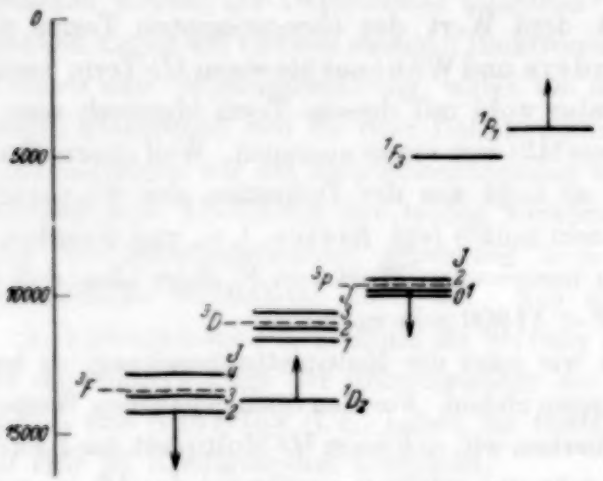


Fig. 1[1]).

stark abstoßen. Das erklärt das vom Landéschen abweichende Intervallverhältnis von ^3F, welches tatsächlich kleiner als 4 : 3 ist (vgl. Fig. 1)[1]), und macht es sehr wahrscheinlich, daß unsere Identifizierung des ^1D-Terms richtig ist. Es bedeutet aber auch, daß wir in diesem Falle einer großen Störung die zwei Elemente außerhalb der Diagonale der Matrix, welche sich auf diese Störung beziehen, nicht gleich Null setzen dürfen. Das abweichende Intervallverhältnis der ^3P-Terme kann nicht durch eine Störung durch die ^3D- und ^1D-Terme erklärt werden, wie wir später zeigen werden. Von den ^1P- und ^1F-Termen, deren Lagen wir bestimmen wollen, kann der erste die Störung verursachen, wenn wir seine Lage annehmen, wie in Fig. 1 angegeben ist. Diese Annahme ist gestattet, weil wir $^1P < 15000$ annehmen, so daß F_2 negativ wird (s. oben). Natürlich setzen wir auch die Matrixelemente außerhalb der Diagonale, welche sich auf die Störung zwischen $^1P_1$ und $^3P_1$ beziehen, nicht gleich Null.

[1]) Die Multiplettaufspaltungen sind in der Figur stark vergrößert, die relativen Lagen der Schwerpunkte aber richtig gezeichnet.

Wenn wir die Störungsmatrix in dieser Form mit nur 4 von Null verschiedenen Nichtdiagonalelementen betrachten, so ist eine Bestimmung der in der Johnsonschen Matrix vorkommenden Parameter a_1 und a_2 (vgl. Johnson, l. c.) sehr leicht. Man hat nur den Abstand von je zwei nicht durch andere Terme gestörten Komponenten eines Tripletts zu betrachten. So findet man:

$$^3F_4 - {}^3F_3 = \tfrac{2}{3}(2\,a_1 + a_2) = -78{,}3,$$
$$^3P_2 - {}^3P_0 = \tfrac{3}{4}(3\,a_1 - a_2) = -\ 6{,}7.$$

Hieraus bestimmen sich die Parameter a_1 und a_2 zu $a_1 = -25{,}3$ und $a_2 = -66{,}9$. Aus diesen Werten der Parameter berechnen wir die Nichtdiagonalelemente der Störungsmatrix. Zunächst betrachten wir allein die im vorhergehenden vernachlässigten kleinen Störungen und berechnen die Elemente außerhalb der Diagonale, welche wir jetzt nicht mehr gleich Null setzen. Sodann berechnen wir die im vorhergehenden vernachlässigten sehr kleinen Störungen, wobei wir vorläufig die größere Störung des $^3F_2$-Terms durch den $^1D_2$-Term und die Störungen der Tripletterme durch den $^1P_1$-Term und den $^1F_3$-Term nicht mitnehmen und also die Nichtdiagonalelemente der Matrix, welche sich auf diese Störungen beziehen, gleich Null setzen. Wir werden diese Störungen nachträglich in Rechnung ziehen. Dies ist gestattet, wegen der Kleinheit der verschiedenen Störungen, was auch für die größeren Störungen noch mit einer guten Annäherung gilt. Es zeigt sich, daß die so berechneten Störungen tatsächlich klein, aber doch nicht zu vernachlässigen sind. Wir ändern darum die Werte der Parameter so, daß die berechnete Lage der Multiplettkomponenten am besten mit der experimentellen übereinstimmt und bestimmen sie zu: $a_1 = -22{,}6$ und $a_2 = -59{,}9$. Mit diesen Werten der Parameter finden wir für die Abstände der Triplettkomponenten von den Schwerpunkten der Triplette:

$^3P_0$:	4,0	2,3	$^3D_1$:	43,5	29,2	$^3F_2$:	70,0	52,3
$^3P_1$:	1,7	4,5	$^3D_2$:	14,3	43,0	$^3F_3$:	17,7	70,3
$^3P_2$:	−2,8		$^3D_3$:	−28,7		$^3F_4$:	−52,6	

Diese Werte stimmen für die P-Terme gut und haben für die D- und F-Terme eine Abweichung von weniger als 10%, ausgenommen natürlich was den $^3P_1$- und den $^3F_2$-Term betrifft. Wir hatten ja die Störung dieser zwei Terme durch die Singuletterme noch nicht mitgenommen. Die Verschiebung dieser Terme gibt uns ein Mittel, um die Lage der störenden Singuletterme zu bestimmen.

Aus der experimentellen Lage des $^3F_2$-Terms folgt, daß dieser relativ zur oben bei Vernachlässigung der Störung durch den $^1D_2$-Term bestimmten Lage um ungefähr 40 Einheiten verschoben ist, wofür die Störung durch den $^1D_2$-Term verantwortlich sein muß. Für die gegenseitige Störung dieser zwei Terme gibt Johnson die folgende Gleichung, welche die verschobene Lage w der beiden Niveaus bestimmt:

$$\{-\tfrac{2}{3}(2a_1 + a_2) - w\}\{A - w\} - \tfrac{7}{30}(a_1 + a_2)^2 = 0.$$

Hier ist A der Abstand vom unverschobenen $^1D_2$-Term zum Schwerpunkt des F-Tripletts. Wir berechnen aus der bekannten Verschiebung den Wert von A und finden $A = -56$. Weil der Abstand des verschobenen $^1D_2$-Terms zum Schwerpunkt des F-Tripletts gleich $A + 40$ ist, finden wir für die ungefähre Lage des ^1D-Terms 13440, was wiederum gut mit dem Wert des Terms x von Russell und Saunders übereinstimmt. Eine analoge Rechnung führen wir aus für die gegenseitige Störung der $^3P_1$-Komponente mit dem $^1P_1$-Term. Zuerst bemerken wir noch, daß die Abweichung des ^3P-Multipletts vom Landéschen Verhältnis 2:1 nicht durch eine Störung der ^3D- und ^1D-Terme erklärt werden kann, denn dies Verhältnis wird durch die Störungen kaum geändert (vgl. die letzte Tabelle). Auch bei etwas geänderten Werten der Parameter trifft dies noch zu.

Aus der experimentellen Lage des $^3P_1$-Terms folgt, daß dieser durch die Störung um 0,4 Einheiten verschoben ist. Für die verschobene Lage des $^3P_1$- und des $^1P_1$-Terms ergibt sich nach Johnson die folgende Gleichung, wo B der Abstand vom ^3P-Schwerpunkt zum ^1P ist:

$$\{-\tfrac{1}{4}(3a_1 - a_2) - w\}\{B - w\} - \tfrac{1}{8}(3a_1 + a_2)^2 = 0.$$

Hieraus läßt sich die Lage des ^1P-Terms annähernd zu 4000 bestimmen. Dann folgt die Lage des ^1F-Terms annähernd aus (1) zu 5000. Diese Berechnung ist nicht mehr als eine sehr rohe Schätzung. Sie könnte sehr gut um 2000 falsch sein, aber sie gibt wenigstens die ungefähre Lage der Singuletterme. Nach dieser Bestimmung der $^1P_1$- und $^1F_3$-Terme läßt sich nachträglich die Störung der $^3D_1$-, $^3D_3$- und $^3F_3$-Komponenten durch diese Terme berechnen. Es zeigt sich, daß diese Störungen vernachlässigbar klein sind. Damit ist unsere Vernachlässigung dieser Störungen nachträglich gerechtfertigt. Aus den Rechnungen möchten wir folgern, daß die Identifizierung des ^1F-Terms mit dem Term Y von Russell und Saunders durch Russell (s. oben) unwahrscheinlich ist, denn daraus würde eine ungefähre Lage des ^1P-Terms von 10000 folgen. Nach den obigen Rechnungen müßte dann die Störung des $^3P_1$-Terms und die Abweichung

des ^3P-Multipletts vom Landéschen Verhältnis viel größer sein als die tatsächlich gefundene.

Für die Spektren von Sr und Ba hat eine ähnliche Rechnung wenig Sinn, weil die Abweichungen vom Landéschen Intervallverhältnis dort bei allen Komponenten viel größer sind, während auch die Abstände der Multiplettkomponenten gegenüber den gegenseitigen Abständen der Multiplette nicht mehr klein sind. Qualitativ gelten aber dieselben Überlegungen. Auch bei Sr und Ba ist der Term x von Russell und Saunders identisch mit unserem ^1D-Term und liegen die ^1P- und ^1F-Terme über dem ^3P-Term.

Nachtrag bei der Korrektur. Neuerdings hat Cady die oben betrachtete pd-Konfiguration in den Spektren der vier hochionisierten Elemente Mn VI — Ni IX gefunden[1]). Er findet, in Übereinstimmung mit unserer theoretischen Bestimmung der Lage der Singuletterme bei Ca (vgl. Fig. 1), daß die ^1P- und ^1F-Terme über dem ^3P-Multiplett liegen. Cady findet das P-Triplett partiell verkehrt, was sich erklären läßt, indem man bedenkt, daß in seinem Fall wegen der größeren Kernladung die Spinbahnkoppelung und daher auch die gegenseitige Abstoßung der $^1P_1$- und $^3P_1$-Terme viel größer ist.

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijksuniversiteit.

[1]) W. M. Cady, Phys. Rev. **43**, 324, 1933.

(Aus dem physikalischen Institut der deutschen Universität in Prag.)

Bemerkungen zu der Arbeit von M. Satô: „Über den Einfluß der Wärmeströmung auf die Brownsche Bewegung. I."

Von **Kurt Sitte** in Prag.

(Eingegangen am 19. April 1933.)

Es wird gezeigt, daß die von Satô behauptete Änderung der Beweglichkeit einer Partikel und die daraus abgeleitete Beeinflussung der Brownschen Bewegung durch eine Wärmeströmung auf Rechenfehlern beruhen[1]). Die von Satô benutzte Zeilingersche Methode erweist sich als auf diesen Fall nicht anwendbar.

In dieser Zeitschrift veröffentlichte M. Satô eine Arbeit[2]), in der er den Einfluß einer Wärmeströmung auf die Brownsche Bewegung eines kugelförmigen Teilchens berechnet und diskutiert. Er verwendet hierzu die von Zeilinger[3]) stammende gastheoretische Methode zur Bestimmung der mittleren Änderung der Geschwindigkeit und des Geschwindigkeitsquadrates, $\overline{\Delta_z}$ und $\overline{\Delta_z^2}$, des mittleren Geschwindigkeitsquadrates $\overline{W^2}$ und Verschiebungsquadrates $\overline{z^2}$ des Teilchens infolge der Stöße der Gasmoleküle. Die Verteilungsfunktion der Geschwindigkeitskomponenten ξ, η, ζ der Moleküle in dem Gas entnimmt er einer Arbeit von E. Einstein[4]):

$$f(\xi,\eta,\zeta)\,\mathrm{d}\xi\,\mathrm{d}\eta\,\mathrm{d}\zeta = A e^{-h c^2}\left(1 + u + \frac{u^2}{2!}\right)\mathrm{d}\xi\,\mathrm{d}\eta\,\mathrm{d}\zeta \qquad (1)$$

mit

$$h = \frac{m}{2kT}, \quad u = \alpha\zeta + \beta\zeta c^2, \quad \alpha = -\frac{4 I_z}{A m}\sqrt{\frac{h^7}{\pi^3}}, \quad \beta = \frac{8 I_z}{5 A m}\sqrt{\frac{h^9}{\pi^3}},$$

$$c^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2,$$

wobei m die Masse eines Moleküls, k die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur und I_z die z-Komponente der Wärmeströmung

---

[1]) Für den Hinweis auf die Tatsache, daß die Arbeit von Satô fehlerhaft sein muß, sowie für die Förderung der im folgenden wiedergegebenen Überlegungen durch Diskussionen bin ich Herrn Prof. R. Fürth zu Dank verpflichtet.

[2]) M. Satô, ZS. f. Phys. **80**, 822, 1933.

[3]) F. Zeilinger, Ann. d. Phys. **75**, 403, 1924.

[4]) E. Einstein, ebenda **69**, 241, 1922.

bedeuten. Dabei sind Glieder von höherer als zweiter Ordnung in u unterdrückt.

Die Normierungskonstante A setzt Satô gleich $n\sqrt{\frac{h^3}{\pi^3}}$ (n Anzahl der Moleküle im Kubikzentimeter), also identisch mit dem Wert, wie er für die Maxwellsche Verteilung gilt, die hier als Grenzfall $I_z = 0$ erscheint. Man überzeugt sich leicht, daß statt dessen A von I_z abhängen muß, und zwar erhält man in der gleichen Näherung wie oben

$$A = n\sqrt{\frac{h^3}{\pi^3}}\left(1 - \frac{m}{5\,\pi^2 k^3 T^3} I_z^2\right). \tag{2}$$

Dies allein würde die Ergebnisse von Satô bereits wesentlich verändern.

Das beobachtete Teilchen soll die Masse M, den Radius a, die Geschwindigkeitskomponenten U, V, W haben. Dann ist nach Zeilinger die Änderung $\overline{\Delta_z}$ von W während einer kurzen Zeit τ bei elastischer Reflexion der Gasmoleküle an der Partikel gegeben durch

$$\overline{\Delta_z} = -2\frac{m}{M}\tau a^2 \int_0^{\infty} \mathrm{d}c \int_{\pi/2}^{\pi} \mathrm{d}\vartheta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_0^{\pi} \mathrm{d}\Theta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\Phi\,(C_R - c\cos\vartheta)^2 f(c,\Theta,\vartheta,\varphi)\, c^2 \sin\vartheta \sin\Theta\cos\Theta. \tag{3}$$

C_R bedeutet dabei die Radialkomponente der Teilchengeschwindigkeit, also

$$C_R = U\sin\Theta\cos\Phi + V\sin\Theta\sin\Phi + W\cos\Theta, \tag{4}$$

und $(C_R - c\cos\vartheta)$ daher die Relativgeschwindigkeit des stoßenden Moleküls gegen das Teilchen.

Die Ausrechnung ergibt nicht nur ein Zusatzglied, das mit W proportional ist und demnach von Satô als Veränderung der Beweglichkeit interpretiert werden konnte, sondern paradoxerweise auch solche mit U^2, V^2 und W^2, sowie ein von der Teilchengeschwindigkeit unabhängiges Glied. Man erkennt dies sofort, wenn man sich den Symmetriecharakter der mit U^2, V^2, W^2 und c^2 multiplizierten trigonometrischen Funktionen überlegt[1]).

Nun ist aber eine Abhängigkeit der Änderung der Geschwindigkeit in der z-Richtung von den Geschwindigkeiten in der x- und y-Richtung physikalisch vollkommen unverständlich, da ja im Mittel die Stöße auf

[1]) Bei Satô scheinen diese Glieder deshalb nicht angegeben zu sein, weil er irrtümlich über Θ von 0 bis 2π integriert haben dürfte, statt von 0 bis π.

alle Punkte einer Ebene $z = \text{const}$ gleichmäßig erfolgen. Unser Ergebnis kann daher unmöglich richtig sein.

Es liegt nahe, als Ursache dieser Paradoxie die Verwendung der Näherungsformel (1) anzusehen; benutzt man jedoch an ihrer Stelle die exakte Verteilungsformel (nach E. Einstein, a. a. O.)

$$f(\xi, \eta, \zeta)\, \mathrm{d}\xi\, \mathrm{d}\eta\, \mathrm{d}\zeta = A\, e^{-h c^2 + \alpha\zeta + \beta\zeta c^2}\, \mathrm{d}\xi\, \mathrm{d}\eta\, \mathrm{d}\zeta, \qquad (1\,\mathrm{a})$$

so verschwinden die Glieder mit U^2, V^2, W^2 ebensowenig[1]). — Auch die Berechnung von $\overline{\Delta_z^2}$ nach der übertragenen Zeilingerschen Formel

$$\overline{\Delta_z^2} = 4\,\frac{m^2}{M^2}\,\tau\, a^2 \int (C_R - c\cos\vartheta)^3\, f(c, \Theta, \vartheta, \varphi)\, c^3 \sin\vartheta \sin\Theta \cos^2\Theta\, \mathrm{d}c\, \mathrm{d}\vartheta\, \mathrm{d}\varphi\, \mathrm{d}\Theta\, \mathrm{d}\Phi \qquad (5)$$

liefert ähnliche unglaubwürdige Ausdrücke.

Den Grund für dieses merkwürdige Ergebnis hat man wohl darin zu suchen, daß Zeilingers Formel (3) nur für eine verschwindende Molekülmasse streng gültig ist, und die Änderungen von $\overline{\Delta_z}$ und $\overline{\Delta_z^2}$ für Werte von I_z, bei denen eine Entwicklung überhaupt möglich ist, von der gleichen Größenordnung wie die Vernachlässigungen bei der gastheoretischen Ableitung werden. Damit ist gezeigt, daß sich die Übertragung der Zeilingerschen Methode auf das hier behandelte Problem nicht durchführen läßt.

Nur eine Aussage können wir noch machen: Formel (3) ist ja auch dann exakt richtig, wenn $U = V = W = 0$ ist. Dann darf man also aus (3) und (5) $\overline{\Delta_z}$ und $\overline{\Delta_z^2}$ berechnen. Mit der Näherungsformel (1) erhalten wir

$$\overline{\Delta_z} = -\frac{16\pi^2}{15}\,\frac{k\,T}{n\,m\,M}\,\tau\, a^2\, I_z \qquad (6)$$

---

[1]) Auch dies sieht man wohl am einfachsten wieder durch Symmetrieüberlegungen: die in Polarkoordinaten geschriebene Verteilungsfunktion hat die Gestalt

$$f(c, \Theta, \vartheta, \varphi) = A\, e^{-h c^2 + (\alpha + \beta c^2)\, c\, (-\cos\Theta\cos\vartheta + \sin\Theta\sin\vartheta\cos\varphi)}.$$

Statt des Faktors $e^{(\alpha+\beta c^2)\, c \sin\Theta \sin\vartheta \cos\varphi}$ können wir, da bei der Integration über φ alle ungeraden Potenzen von $\cos\varphi$ wegfallen, den Ausdruck

$$\tfrac{1}{2}\left(e^{(\alpha+\beta c^2)\, c \sin\Theta \sin\vartheta \cos\varphi} + e^{-(\alpha+\beta c^2)\, c \sin\Theta \sin\vartheta \cos\varphi}\right)$$

benutzen, indem wir den Rest ausintegriert denken. Dann erhält f die Form

$$f(c, \Theta, \vartheta, \varphi) = \tfrac{1}{2} A\, e^{-h c^2} \left(e^{-(\alpha+\beta c^2)\, c\, (\cos\Theta\cos\vartheta + \sin\Theta\sin\vartheta\cos\varphi)} + e^{-(\alpha+\beta c^2)\, c\, (\cos\Theta\cos\vartheta - \sin\Theta\sin\vartheta\cos\varphi)}\right),$$

von der man sofort sieht, daß sie in bezug auf $\Theta = \pi/2$ unsymmetrisch ist, so daß auch das Produkt einer in bezug auf $\pi/2$ ungeraden Funktion mit f bei der Integration über Θ nicht verschwinden kann.

bzw.

$$\overline{\Delta_z^2} = (\overline{\Delta_z^2})_0\left(1 + \frac{6}{5}\frac{m}{n^2 k^2 T^2} I_z^2\right), \tag{7}$$

wobei $(\overline{\Delta_z^2})_0$ den für $I_z = 0$ richtigen Zeilingerschen Wert bedeutet. $\overline{\Delta_z}$ verschwindet natürlich im analogen Falle bei Zeilinger und Satô. Die Gleichungen (6) und (7) zeigen die Existenz einer durch die „thermische Diffusion" des Gases bewirkten Konvektion des Teilchens, wie zu erwarten war.

Es geht natürlich nicht an, mit diesen Ergebnissen etwa $\overline{W^2}$ und $\overline{z^2}$ aus der Fokker-Planckschen Gleichung zu berechnen, weil eben unsere Formeln nur für $U = V = W = 0$ gelten. Auf die Bestimmung dieser Größen muß man verzichten, solange man nicht statt des Ansatzes von Zeilinger den Ausdruck für den im Mittel bei einem Stoße übertragenen Impuls ohne jede Vernachlässigung benutzt. Diesen überaus komplizierten Weg zu gehen, lohnt sich wohl nicht, zumal man das Problem auch auf andere Weise behandeln kann. So hat Chapman[1]) eine weit allgemeinere Theorie der durch äußere Kräfte gestörten Brownschen Bewegung angegeben und speziell für die thermische Diffusion eines Partikelschwarmes ausgearbeitet. Er findet dabei nur für den Grenzfall des Maxwellschen Gases, also bei mit der fünften Potenz des Abstandes proportionalen Abstoßungskräften, keine Beeinflussung der Verteilung durch ein Temperaturgefälle; jede andere Annahme, auch der dem elastischen Stoß entsprechende zweite Grenzfall mit einem unendlichen Exponenten des Potenzgesetzes, führt zu einer Vermehrung der Teilchenzahl in dem kälteren Gebiet. In diesem Punkte sind unsere mageren Ergebnisse prüfbar und stimmen mit denen von Chapman überein: nach Formel (6) für $\overline{\Delta_z}$, die Änderung der Geschwindigkeit in der Richtung der Wärmeströmung, ist der Koeffizient von I_z negativ, das Teilchen bewegt sich daher vorzugsweise entgegen der Richtung von I_z. Auf eine quantitative Prüfung müssen wir nach dem oben Gesagten leider verzichten.

Prag, im April 1933.

---

[1]) S. Chapman, Proc. Roy. Soc. London (A) **119**, 34 und 55, 1928.

(Mitteilung aus dem Astrophysikalischen Observatorium, Potsdam.)

Über einige Arbeiten, die Hyperfeinstrukturen betreffen.

Von **H. Schüler** und **H. Westmeyer** in Potsdam.

(Eingegangen am 23. April 1933.)

Die Verfasser diskutieren einige Punkte in Arbeiten von I: B. Venkatesachar (Struktur von λ 4916, Hg I). II: F. Paschen (Störung der $6\,^3D_1 - 6\,^1D_2$-Terme von Hg I.) III: G. Breit (Isotopenverschiebung beim Tl). IV: R. Ritschl (Isotopenverschiebung beim Cu).

In der letzten Zeit sind verschiedene Arbeiten erschienen, die uns Anlaß geben, einige Fragen, die bei Hyperfeinstrukturuntersuchungen auftreten, zu diskutieren.

I. Es handelt sich zunächst um Beobachtungen von B. Venkatesachar und seinen Mitarbeitern[1]), die bei der Hg I-Linie λ 4916 ($6\,^1P_1 - 8\,^1S_0$) mehr Komponenten feststellen, als nach dem von Schüler und Keyston[2]) gegebenen Strukturbild vorhanden sein sollten. Außer den Komponenten -125, -66, 0, $+56$, $+99$ geben sie noch die fünf weiteren Komponenten -612, -364, $+240$, $+306$, $+571$ an. Da ihr Strukturbild eine viel größere Spannweite hat als das bisher bekannte, wären zur Deutung der neuen Linien Erweiterungen prinzipieller Natur notwendig.

Bereits S. Tolansky[3]) hat darauf hingewiesen, daß die Befunde von Venkatesachar mit denen anderer Autoren nicht übereinstimmen; auch seine eigenen Versuche, die fraglichen Komponenten zu finden, waren erfolglos.

Da die Möglichkeit bestand, daß die von Venkatesachar gefundenen Linien nur in den von ihm benutzten Lichtquellen auftreten (achsiale Strahlung eines langen Hg-Bogens bei niedrigem Druck), weiterhin daß unter Umständen sogar die Herkunft des Quecksilbers eine Rolle spielen könnte, haben wir uns mit Herrn Venkatesachar in Verbindung gesetzt und ihn um seine Unterstützung in der Klärung dieser Frage gebeten. Er hat uns nicht nur in liebenswürdiger Weise detaillierte Angaben über seine

---

[1]) B. Venkatesachar u. L. Sibaiya, Journ. Mysore Univ. **4**, 145, 1930; Naturw. **19**, 1041, 1931; T. S. Subbaraya, T. G. Srinivasa Iyengar, Proc. Roy. Soc. **137**, 216, 1932.

[2]) H. Schüler u. J. E. Keyston, ZS. f. Phys. **72**, 423, 1931.

[3]) S. Tolansky, Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 562, 1931; Nature **129**, 204, 1932.

Versuchsanordnung gemacht, sondern auch eine Originalaufnahme von λ 4916 mit Quarzlummerplatte und 1 kg von dem in seinem Laboratorium verwendeten Quecksilber übersandt. Wir möchten Herrn Venkatesachar an dieser Stelle für sein Entgegenkommen bestens danken.

Unsere Experimente mit Röhren der von Venkatesachar angegebenen Art geben auch mit dem aus Indien übersandten Hg keine Bestätigung der neu gefundenen Linien. Diese Feststellung ist deswegen gesichert, weil uns durch die Originalplatte von Venkatesachar die Intensität der fraglichen Komponenten bekannt war. Die Frage, woher die von Venkatesachar beobachteten Linien stammen, können wir allerdings nur für die uns vorliegende Aufnahme folgendermaßen beantworten:

Auf Grund der Erfahrungen, die wir mit Lummerplatten gemacht haben, kommen wir zu dem Schluß, daß die drei Linien, die auf der uns vorliegenden Aufnahme von Venkatesachar erscheinen, Geister der benutzten Lummerplatte sind.

Von der Firma Zeiss sind uns nämlich in liebenswürdiger Weise durch Herrn G. Hansen zwei von den Quarzlummerplatten zur Verfügung gestellt worden, mit denen A. Schrammen[1]) ihre Untersuchungen über Cd-Hyperfeinstrukturen vorgenommen hat. Die Platten sind damals geprüft und geisterfrei befunden worden, und die damit erhaltenen Strukturbilder haben sich als richtig erwiesen. Trotzdem zeigen unsere Aufnahmen von λ 4916 mit diesen Platten schwache Geister, die jedoch erst bei sehr starker Belichtung auftreten. Da die beiden Platten die gleiche Dicke von 0,48 cm haben, die schwachen Linien aber an verschiedenen Stellen liegen, handelt es sich unzweifelhaft um Geister. Stark belichtete Aufnahmen von Ne-Linien ergaben eine weitere Bestätigung.

Was unsere Aufnahmen der λ 4916 mit Fabry-Perot-Etalon betrifft, so finden wir auf ihnen bei Abständen von 7,5, 8,5, 10 und 13 mm immer ungefähr in der Mitte zwischen den Ordnungen eine Andeutung einer Schwärzung, die mit den von Venkatesachar gefundenen Linien nicht zu identifizieren ist. Von diesen Schwärzungen, die wesentlich geringer sind als die auf der Platte von Venkatesachar vorhandenen schwachen Linien, können wir noch nicht mit Sicherheit sagen, ob es sich um reelle Linien oder um physiologische Täuschungen handelt. Photometrisch ließen sich diese Schwärzungen nicht nachweisen.

Es ist also bei dem Nachweis schwächster Linien sowohl mit der Lummerplatte als auch mit dem Fabry-Perot-Etalon große Vorsicht geboten.

---

[1]) A. Schrammen, Ann. d. Phys. **83**, 1161, 1927; **87**, 638, 1928.

Es erscheint uns aus den angeführten Gründen nicht notwendig, das Strukturbild der λ 4916 im Sinne von Venkatesachar zu erweitern. Damit dürften auch die Folgerungen, die Subbaraya und Iyengar in ihrer Arbeit (l. c.) ziehen, hinfällig sein. Sie nehmen darin eine Aufspaltung der geraden Isotope 200 und 202 an und ordnen für die ungeraden Isotope 199 und 201 dem $6\,^1P_1$-Term eine Gesamtaufspaltung von $600 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1} zu, während diese Aufspaltung bisher zu 181 bzw. $165 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1} bestimmt war. Berechnet man aus ihrem Strukturbild die Schwerpunkte der Aufspaltungsbilder für die verschiedenen Isotope, so bekommt man Werte, die mit den bisher gefundenen Gesetzmäßigkeiten nicht in Einklang stehen, denn die Reihenfolge der Isotope bleibt nicht erhalten.

Wir haben uns auch überzeugt, daß die Struktur der Linie λ 5026 ($6\,^1P_1 - 8\,^3S_1$), die auch den $6\,^1P_1$-Term enthält, entgegen den Deutungen von Subbaraya (Current Science **1**, 1932), genau mit dem Bild übereinstimmt, welches sich aus den früher angegebenen Aufspaltungen des $6\,^1P_1$- und $8\,^3S_1$-Terms (Schüler und Keyston, l. c.) ergibt. Die geraden Isope sind nicht verschoben.

II. In einer in den Sitzungsberichten der Preußischen Akademie der Wissenschaften erschienenen Arbeit[1]) wird von Paschen die Vermutung ausgesprochen, daß die beim $6\,^1D_2$-Term des Hg I beobachtete Abweichung von der Landéschen Intervallregel kein Resonanzphänomen sei, wie es von Schüler und Jones[2]) behauptet wurde, sondern daß die beobachteten Unregelmäßigkeiten mit einem beginnenden magnetischen Verwandlungseffekt zusammenhängen, der auftritt, wenn die Hyperfeinstrukturen von der gleichen Größenordnung werden wie die Grobstrukturen. Herr Paschen hält die Deutung als Resonanzphänomen nicht für richtig, weil einander nähere Niveaus weniger verschoben seien als weiter voneinander entfernte, was mit der angenommenen Resonanz durch Abstoßung in Widerspruch stünde.

Aus der Arbeit von H. Casimir[3]) „Bemerkung zur Theorie der Störung in Hyperfeinstrukturen" geht hervor, daß für die Größe der Störung nicht nur der Abstand der betreffenden Terme im ungestörten Zustande, sondern auch der Betrag ihres f-Wertes maßgebend ist[4]). Die Theorie gibt also durchaus die Möglichkeit, ein Resonanzphänomen zur Erklärung auch dann heranzuziehen, wenn nähere Niveaus weniger verschoben sind als

---

[1]) F. Paschen, Sitz.-Ber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1932, S. 502, Nr. 32.
[2]) H. Schüler u. E. G. Jones, ZS. f. Phys. **77**, 801, 1932.
[3]) H. Casimir, ebenda 77, 811, 1932.
[4]) P. Güttinger u. W. Pauli, ebenda **67**, 765, 1931.

weiter voneinander entfernte. Überdies gibt die Theorie die richtige Größenordnung der Verhältnisse der Verschiebungen. Weiterhin führt die Vorstellung des Resonanzphänomens zu einer quantitativen Berechnung der ungestörten Terme; die so berechneten Termaufspaltungen fügen sich, was die Gesamtaufspaltung anbelangt, ausgezeichnet in das Schema der übrigen Terme ein (siehe l. c. Tabelle 2, S. 809). Es liegt also kein Grund vor, die von Schüler und Jones angenommene Deutung abzulehnen. Vielleicht liefert der magnetische Effekt einen Gesichtspunkt, der zur Erklärung der zwischen den Ergebnissen der mathematischen Behandlung und der Beobachtung noch bestehenden kleinen Differenzen (siehe Casimir, l. c.) herangezogen werden könnte.

III. In einer Arbeit über Isotopenverschiebungen in Hyperfeinstrukturen versucht G. Breit[1]) unter Annahme kleiner Verschiedenheiten der Kernradien der Isotope eines Elementes die Verschiebungen in den Spektren von Hg I, Hg II, Tl I, Tl II, Pb I, Pb II zu erklären. Um zu einer einheitlichen Darstellung zu gelangen, muß er die im Tl I-Spektrum bisher vorliegenden experimentellen Befunde in Frage stellen. Breit glaubt dazu berechtigt zu sein, weil die Ergebnisse von Schüler und Keyston[2]) und D. A. Jackson angeblich in Widerspruch zueinander stünden. Hierzu sei bemerkt, daß in einer vor einiger Zeit erschienenen Arbeit[3]) Jackson zu den gleichen Ergebnissen kommt wie Schüler und Keyston. Aus den experimentellen Beobachtungen ergibt sich also folgendes Bild: Nimmt man beim Tl I die Verschiebung der hohen $8\,^2P$-, $9\,^2P$-, $10\,^2P$-Terme zu 0 an, so zeigen der $6\,^2P_{1/2}$- und der $6\,^2P_{3/2}$-Term beide etwa die gleiche Verschiebung. Verschiebung von $\sim 55 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1}, und der $^2S_{1/2}$-Term keine Verschiebung. Diese Befunde lassen sich mit den Berechnungen von Breit nicht in Einklang bringen; nach ihm wären zu erwarten:

für $^2S_{1/2}$ die größte Verschiebung,
„ $^2P_{1/2}$ eine etwas kleinere Verschiebung als für $^2S_{1/2}$,
„ $^2P_{3/2}$ keine Verschiebung.

Nach den vorliegenden Messungen ist es also zweifellos so, daß die Isotopenverschiebung des Tl I-Spektrums das umgekehrte Vorzeichen hat, wie die des Hg I-Spektrums[4]). Dies braucht durchaus nicht daher

[1]) G. Breit, Phys. Rev. **42**, 348, 1932.
[2]) H. Schüler u. J. E. Keyston, ZS. f. Phys. **70**, 1, 1931.
[3]) D. A. Jackson, ebenda **75**, 223, 1932.
[4]) H. Kallmann u. H. Schüler, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. Bd. XI S. 134, 1932.

zu rühren, daß der Hg-Kern und der Tl-Kern etwa eine verschiedene extra-Coulombsche Wirkung auf die äußeren Elektronen ausüben, sondern könnte wohl noch dadurch bedingt sein, daß es sich im Hg I und Tl I um verschiedenartig gebundene Elektronen handelt. Dagegen scheint im Tl II-Spektrum das Vorzeichen der Isotopenverschiebung das gleiche zu sein wie beim Hg II. Aber hierüber kann man keine quantitativen Aussagen machen, solange man nur eine oder zwei Linien dieser Systeme auf Isotopenverschiebung untersucht hat. So kann man z. B. bei der Hg II-Linie λ 3984 noch nicht entscheiden, ob die Isotopenverschiebung von dem Herauslösen eines Elektrons aus der $5\,d^{10}$-Schale oder von dem Einbau in die $6\,s^2$-Schale herrührt.

IV. In einer Arbeit über Hyperfeinstrukturen des Cu berichtet Ritschl[1]) auch über Isotopenverschiebungen. Die Zuordnung der Verschiebungen nimmt Ritschl in der Weise vor, daß er sie den $3\,d^9\,4\,s^2$-Termen allein zuschreibt. Bei dieser Zuordnung ergeben sich Schwierigkeiten, auf die in der Arbeit selbst hingewiesen wird; es sind nämlich bei Linien Verschiebungen zu erwarten, bei denen solche nicht nachgewiesen werden konnten.

Die Verfasser glauben, daß mit den experimentellen Angaben von Ritschl vielleicht folgende Deutung verträglich ist: Die Verschiebung tritt bei Linien auf, die dem Übergang von einer $3\,d^9\,4\,s\,(m\,x)$ in eine $3\,d^{10}\,(m\,y)$-Konfiguration entsprechen. Die $3\,d^9\,4\,s^2$- und $3\,d^9\,4\,s\,4\,p$-Konfigurationen haben eine Verschiebung von annähernd gleicher Größe, d. h. die Herausnahme eines Elektrons aus der s^2-Gruppe hat keine merkbare Änderung der Verschiebung zur Folge, und der bisher auch bei Zn II, Cd II und Hg II beobachtete Verschiebungseffekt wäre ganz allgemein durch einen Übergang von einer abgeschlossenen d^{10}-Konfiguration in eine d^9-Konfiguration bedingt. Nach dem am Schluß des Abschnittes III Gesagten läßt sich aber nicht angeben, bei welchen von beiden Zuständen die Differenz der Isotopenterme den größeren Betrag hat.

Es wäre interessant festzustellen, ob die bei den Linien λ 2441 ($^2S_{1/2}$ bis $a\,^4P_{1/2}$) und λ 2492 ($^2S_{1/2}$ bis $a\,^4P_{3/2}$) nicht beobachtete Isotopenverschiebung wirklich reell ist; dann hätte nämlich der Grundzustand des Cu ($^2S_{1/2}$) etwa die gleiche Isotopenverschiebung wie die $3\,d^9\,4\,s\,4\,p$-Konfiguration. Aus den Angaben Ritschls läßt sich das leider nicht mit Sicherheit entnehmen.

---

[1]) R. Ritschl, ZS. f. Phys. **79**, 1, 1932.

Bemerkungen zu der Arbeit von H. Schüler und H. Westmeyer[1]).

Von **B. Venkatesachar** in Bangalore.

(Eingegangen am 20. Mai 1933.)

Ich bin Herrn Schüler sehr dankbar, daß er so freundlich war, mir ein Manuskript „Über einige Arbeiten, die Hyperfeinstruktur betreffen" kurz vor seiner Veröffentlichung zu schicken. Es seien daran die folgenden Bemerkungen geknüpft. Bei Arbeiten über Hyperfeinstruktur muß die letzte entscheidende Rolle die Beobachtung mit einem Apparat spielen, der theoretisch keine Geister liefern kann. Zugegebenermaßen besitzen wir im Fabry-Perotschen Interferometer einen solchen Apparat. Erhält man mit diesem Instrument photographisch reelle Linien, so scheint es mir, daß man diese als wirklich vorhandene Spektrallinien anzusehen hat. Andernfalls würden wir die Möglichkeit ausschließen, jemals das Vorhandensein schwacher Begleiter feststellen zu können, die eine komplexe Linie in Wirklichkeit enthalten könnte, und es würde sich die unerwünschte Lage für einen Forscher ergeben, daß er solche schwachen Linien in einer beobachteten Struktur, die nicht zu seiner Theorie passen, verwerfen muß. Im vorliegenden Fall der Linie 4916 des Hg I sollte man sich auf die Aussage des Fabry-Perot-Interferometers verlassen. Die Herren Schüler und Westmeyer erhalten mit einem derartigen Interferometer eine Andeutung einer Linie oder Liniengruppe an der Stelle, an welcher einige der fraglichen Begleiter erwartungsgemäß auftreten sollten. Eine visuelle Schätzung relativer photographischer Intensitäten scheint kein ganz entscheidender Faktor für die Aussage zu sein, daß eine Linie auf *einem* Negativ einer Linie auf einem *anderen* Negativ nicht entspricht. Die betreffenden Begleiter der Linie 4916 sind auf unseren Negativen nur dann erschienen, wenn die benachbarte Linie 5026 stark genug war, um Struktur zu zeigen. Die Originalaufnahme mit der Struktur der Linie 4916, die ich Herrn Schüler schickte und auf die sich die Verfasser beziehen, ist mit einer

[1]) ZS. f. Phys. **83**, 270—274, 1933.

Lummerplatte aus Quarz aufgenommen. Die Platte wurde durch eine Aufnahme der roten Cd I-Linie 6438 mit langer Belichtung geprüft. Sie zeigte keine falschen Linien; ebenso gaben die roten Linien des Hg I mit der gleichen Strahlenquelle, wie sie für die Linie 4916 verwendet wurde, Strukturen ohne Geister. Jedoch erfordert diese Frage angesichts der sorgfältigen Prüfungsversuche der Herren Schüler und Westmeyer an den Quarzplatten, die Fräulein A. Schrammen in ihrer ausgezeichneten Arbeit über die Linien des Cd I benutzt hat, weitere Untersuchung.

Bangalore, University of Mysore, Central College, 4. Mai 1933.

Zum relativistischen Zweikörperproblem.

Von **O. Scherzer** in Berlin-Reinickendorf.

(Eingegangen am 4. April 1933.)

Es wird eine Wellengleichung aufgesucht, die in erster Näherung das von Møller angegebene Matrixelement der retardierten Wechselwirkung liefert.

Die Schwierigkeit des wellenmechanischen relativistischen Zweikörperproblems beruht darauf, daß sich keine zu diesem Problem gehörige Hamiltonfunktion angeben läßt. Der beste Weg zur Umgehung dieser Schwierigkeit scheint der von Møller vorgeschlagene zu sein[1]). Møller gibt dem unrelativistischen Matrixelement der Wechselwirkung zwischen zwei sich wenig beeinflussenden Partikeln eine anschauliche Deutung und erweitert den dieser Deutung zugrunde liegenden Gedankengang durch Einführung der Retardierung. Das Ergebnis ist eine konsequent relativistische Verallgemeinerung des Wechselwirkungsmatrixelements. Wir wollen uns hier die Frage vorlegen, welcher Differentialoperator diesem Matrixelement in der Wellengleichung für zwei Partikeln entspricht.

Zwei Partikel im sonst feldfreien Raum. Die Diracgleichungen für die erste Partikel lauten, wenn wir die Wechselwirkung mit der zweiten Partikel vernachlässigen:

$$\left.\begin{aligned}\left(\gamma_{1\nu}\frac{\partial}{\partial x_{1\nu}}-\gamma_{14}\frac{2\pi}{hc}E_{n_1}+\frac{2\pi}{hc}E_{10}\right)\psi_{n_1}&=0,\\ \bar{\psi}_{n_1}\left(\gamma_{1\nu}\frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial x_{1\nu}}+\gamma_{14}\frac{2\pi}{hc}E_{n_1}-\frac{2\pi}{hc}E_{10}\right)&=0.\end{aligned}\right\}\tag{1}$$

Über ν ist dabei hier und in den folgenden Gleichungen von 1 bis 3 zu summieren. γ_{14} und die $\gamma_{1\nu}$ sind die bekannten antikommutativen Einheiten, unter denen wir uns nicht unbedingt vierreihige Matrizen vorzustellen brauchen[2]). Das Zeichen $\overleftarrow{\partial}$ deutet an, daß der Differentialoperator in der gleichen Weise nach links wirkt, wie ein normaler Operator nach rechts[3]). Die Gleichungen für die zweite Partikel lauten ganz entsprechend, mit dem Index 2 an Stelle von 1. Wir ziehen die hier gewählte Schreibweise der sonst vielfach üblichen Hinzunahme von γ_{14} zu E_{10} vor, da in

[1]) Chr. Møller, ZS. f. Phys. **70**, 786, 1931; Ann. d. Phys. (5) **14**, 531, 1932.

[2]) F. Sauter, ZS. f. Phys. **63**, 803, 1930; **64**, 295, 1930; K. Bechert, ebenda **79**, 26, 1932.

[3]) Es gilt also $Z\frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial x}Y=\frac{\partial Z}{\partial x}\cdot Y$.

ihr die Symmetrie zwischen räumlichen und zeitlichen Koordinaten besser zum Ausdruck kommt und da ferner die so geschriebenen Gleichungen die imaginäre Einheit nicht explizit enthalten[1]). Lösen wir jede der beiden Gleichungen (1) nach E_{n_1} auf, indem wir die erste von links, die zweite von rechts mit $\frac{hc}{2\pi}\gamma_{14}$ multiplizieren, so entsteht

$$\left.\begin{aligned} E_{n_1}\psi_{n_1} &= H_1\psi_{n_1}, \quad H_1 = \frac{hc}{2\pi}\gamma_{14}\gamma_{1\nu}\frac{\partial}{\partial x_{1\nu}} + \gamma_{14}E_{10}, \\ \overline{\psi}_{n_1}E_{n_1} &= \overline{\psi}_{n_1}\overleftarrow{H}_1, \quad \overleftarrow{H}_1 = \frac{hc}{2\pi}\gamma_{14}\gamma_{1\nu}\frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial x_{1\nu}} + \gamma_{14}E_{10}. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Durch Zusammenfassung dieser Gleichungen mit den entsprechenden der zweiten Partikel entstehen die Gleichungen des Zweikörperproblems mit vernachlässigter Wechselwirkung:

$$\left.\begin{aligned} (E - H_1 - H_2)\psi &= 0 \\ \overline{\psi}(E - \overleftarrow{H}_1 - \overleftarrow{H}_2) &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

mit der Lösung

$$\psi = \psi_{n_1}\cdot\psi_{n_2}, \quad E = E_{n_1} + E_{n_2}.$$

Dabei sind sämtliche Gammas der einen Partikel als mit sämtlichen Gammas der zweiten Partikel vertauschbar angenommen.

Wir stellen uns nun die Aufgabe, einen Differentialoperator zu finden, dessen Matrixelement in bezug auf die durch (3) definierten ψ-Funktionen gerade das von Møller angegebene Matrixelement der Wechselwirkung ist. Dieses Matrixelement[2]) lautet in unserer Schreibweise

$$\left.\begin{aligned} (n_1 n_2|V|m_1 m_2) &= \iint \overline{\psi_{n_2}}\,\overline{\psi_{n_1}}\,W\,\psi_{m_1}\psi_{m_2}\,\mathrm{d}\tau_1\,\mathrm{d}\tau_2; \\ W = \tfrac{1}{2}G\left(e^{i\omega_{m_1 n_1}\frac{r}{c}} + e^{i\omega_{m_2 n_2}\frac{r}{c}}\right); \quad G &= \frac{e_1 e_2}{r}(\gamma_{14}\gamma_{24} + \gamma_{1\nu}\gamma_{2\nu}). \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

r ist der dreidimensionale Abstand zwischen den beiden Partikeln. Ferner gilt nach Møller

$$\omega_{m_1 n_1} = -\omega_{m_2 n_2} = \frac{2\pi}{h}(E_{m_1} - E_{n_1}) = -\frac{2\pi}{h}(E_{m_2} - E_{n_2}).$$

---

[1]) Unsere Formeln entstehen aus den in der Schreibweise von Møller sich ergebenden durch die Substitution $\varphi_{n_1} = \psi_{n_1}$, $\overline{\varphi}_{n_1} = \overline{\psi}_{n_1}\gamma_{14}$, $\alpha_4^{(1)} = \gamma_{14}$, $\alpha_\nu^{(1)} = i\gamma_{14}\gamma_{1\nu}$ und entsprechend mit 2 statt 1.

[2]) Chr. Møller, l. c. Gleichung (16), S. 538.

Wegen des Bestehens dieser Gleichung lassen sich die ω in (4) in sehr verschiedenartiger Weise durch die Energien ausdrücken. Wir wollen hier folgendermaßen vorgehen[1]): Wir setzen

$$\tfrac{1}{2}\left(e^{i\,\omega_{m_1 n_1}\frac{r}{c}}+e^{i\,\omega_{m_2 n_2}\frac{r}{c}}\right)=\cos\left(\frac{2\pi r}{hc}\sqrt{(E_{m_1}-E_{n_1})\,(E_{n_2}-E_{m_2})}\right)$$

$$=\sum_{\mu=0}^{\infty}\frac{1}{(2\mu)!}\left(\frac{2\pi}{hc}\right)^{2\mu}\sum_{\lambda=0}^{\mu}\sum_{\varkappa=0}^{\mu}(-1)^{\lambda+\varkappa}\binom{\mu}{\lambda}\binom{\mu}{\varkappa}E_{n_1}^{\mu-\lambda}E_{n_2}^{\mu-\varkappa}r^{2\mu}E_{m_1}^{\lambda}E_{m_2}^{\varkappa}.$$

Entsprechend dieser Zerlegung zerlegt sich nun auch das Matrixelement in eine dreifache Summe, deren allgemeines Glied bis auf konstante Faktoren lautet:

$$a_{\mu\lambda\varkappa}=\iint\overline{\psi_{n_2}}\,\overline{\psi_{n_1}}\,E_{n_1}^{\mu-\lambda}E_{n_2}^{\mu-\varkappa}r^{2\mu}G\,E_{m_1}^{\lambda}E_{m_2}^{\varkappa}\,\psi_{m_1}\psi_{m_2}\,\mathrm{d}\tau_1\,\mathrm{d}\tau_2.$$

Nach dieser Vorbereitung können wir die E_m und E_n unter Benutzung von (2) durch die ihnen zugehörigen Differentialoperatoren ersetzen. Wir erhalten so:

$$a_{\mu\lambda\varkappa}=\iint\overline{\psi_{n_2}}\,\overline{\psi_{n_1}}\,(\overset{\leftarrow}{H}_1)^{\mu-\lambda}(\overset{\leftarrow}{H}_2)^{\mu-\varkappa}r^{2\mu}G\,(H_2)^{\varkappa}\,(H_1)^{\lambda}\,\psi_{m_1}\psi_{m_2}\,\mathrm{d}\tau_1\,\mathrm{d}\tau_2.$$

Durch partielle Integration geht der Operator H_1 über in den Operator

$$\overline{H}_1=-\frac{hc}{2\pi}\gamma_{14}\gamma_{1\nu}\frac{\partial}{\partial x_{1\nu}}+\gamma_{14}E_{10}. \tag{2a}$$

(die Oberflächenintegrale verschwinden bei sinnvoller Normierung der ψ). Die wiederholte Anwendung dieses Prozesses auf $\overset{\leftarrow}{H}_2$ und $\overset{\leftarrow}{H}_1$ führt $a_{\mu\lambda\varkappa}$ über in

$$a_{\mu\lambda\varkappa}=\iint\overline{\psi_{n_2}}\,\overline{\psi_{n_1}}\,(\overline{H}_1)^{\mu-\lambda}(\overline{H}_2)^{\mu-\varkappa}r^{2\mu}G\,(H_2)^{\varkappa}\,(H_1)^{\lambda}\,\psi_{m_1}\psi_{m_2}\,\mathrm{d}\tau_1\,\mathrm{d}\tau_2.$$

Die Störung, die wir der ersten Gleichung (3) hinzuzufügen haben, um $a_{\mu\lambda\varkappa}$ als zugehöriges Matrixelement zu erhalten, ist nun einfach der rechts von $\overline{\psi}_{n_2}\overline{\psi}_{n_1}$ stehende Ausdruck, multipliziert von links mit $\gamma_{14}\gamma_{24}$[2]). Das vollständige Matrixelement (4) erhalten wir somit bei näherungsweiser Auflösung der Gleichung

$$\left.\begin{aligned}(E-H_1-H_2)\,\psi=\gamma_{14}\gamma_{24}\sum_{\mu=0}^{\infty}\frac{1}{(2\mu)!}\left(\frac{2\pi}{hc}\right)^{2\mu}\sum_{\lambda=0}^{\mu}\sum_{\varkappa=0}^{\mu}(-1)^{\lambda+\varkappa}\binom{\mu}{\lambda}\binom{\mu}{\varkappa}\\ \cdot(\overline{H}_1)^{\mu-\lambda}(\overline{H}_2)^{\mu-\varkappa}r^{2\mu}G\,(H_1)^{\lambda}\,(H_2)^{\varkappa}\,\psi.\end{aligned}\right| \tag{5}$$

G bedeutet dabei denselben Ausdruck wie in Gleichung (4).

---

[1]) Über die Gründe s. Anmerkung 1 auf S. 281.

[2]) Die Multiplikation mit $\gamma_{14}\gamma_{24}$ ist deshalb nötig, weil in der symmetrischen Schreibweise nicht $\overline{\psi}_{n_1}\psi_{n_1}$, sondern die Ladungsdichte $\overline{\psi}_{n_1}\gamma_{14}\psi_{n_1}$ normiert wird (vgl. F. Sauter, ZS. f. Phys. **64**, 295, 1930, § 3). Dementsprechend folgt aus (5) und der zugehörigen adjungierten Gleichung die Orthogonalität und Normierbarkeit der ψ in der Kombination $\overline{\psi}\gamma_{14}\gamma_{24}\psi$.

Die Untersuchung der Invarianzeigenschaften dieser Gleichung dürfte sich ziemlich schwierig gestalten; offenbar geht die Lorentzinvarianz durch willkürliches Abbrechen der rechtsstehenden Reihe verloren, denn dann verliert auch das Matrixelement der rechten Seite seinen invarianten Charakter[1]). Sollten sich bei der Untersuchung der Gleichung Widersprüche ergeben, so spricht dies noch nicht gegen die Existenz eines dem Møllerschen Matrixelement zuzuordnenden Operators, da ja wegen der bei der Symmetrisierung der in (4) auftretenden ε-Funktionen erwähnten Mehrdeutigkeit auch noch andere Operatoren als der angegebene möglich sind.

Eine Näherungsgleichung erster Ordnung[2]). Gleichung (5) ist eine lineare Gleichung unendlich hoher Ordnung, deren Untersuchung bedeutende Schwierigkeiten entgegenstehen. Wir wollen uns deshalb im folgenden mit einer Näherungsgleichung befassen, die aus (6) dadurch entsteht, daß wir die Retardierung des Coulombpotentials, dem der Ausdruck $\frac{e_1 e_2}{r}\gamma_{14}\gamma_{24}$ in G entspricht, nur in erster Näherung beibehalten und die Retardierung der ohnehin kleinen magnetischen Wechselwirkungsglieder (γ_1, γ_2, in G) vollständig vernachlässigen. Eine solche Vereinfachung wird um so mehr nahegelegt, als ja das Møllersche Matrixelement, von dem wir ausgingen, selbst nur eine Näherungslösung darstellt. Vernachlässigung der Retardierung bedeutet Streichung der $\omega_{m\,n}$ in (4) und damit der Glieder mit $\mu > 0$ auf der rechten Seite von (5); erste Näherung der Retardierung bedeutet Abbrechen der Entwicklung der Exponentialfunktionen in (4) nach den quadratischen Gliedern, also Abbrechen der Entwicklung in (5) nach den Gliedern mit $\mu = 1$.

Die rechte Seite von (5) nimmt demnach die Form an [es gilt nach (2a) $\gamma_{14}\gamma_{24}\bar{H}_1 = H_1\gamma_{14}\gamma_{24}$]:

$$\gamma_{14}\gamma_{24}G\psi + \frac{e_1 e_2}{2}\left(\frac{2\pi}{hc}\right)^2 [H_1 H_2 r - H_2 r H_1 - H_1 r H_2 + r H_1 H_2]\psi.$$

Der erste Ausdruck ist dabei die von Gaunt[3]) diskutierte unretardierte Wechselwirkung. Die eckige Klammer stellt die Wirkung der Retardierung

[1]) Man erkennt dies z. B., wenn man für die ψ ebene Wellen einsetzt und die Integrationen in ähnlicher Weise wie Møller durchführt.

[2]) *Anmerkung bei der Korrektur:* Die hier abgeleitete Näherungsgleichung ist äquivalent mit einer von G. Breit auf anderem Wege gefundenen Gleichung (Phys. Rev. **34**, 553, 1929). Der Zusammenhang der letzteren mit dem Møllerschen Ansatz wurde schon von H. Bethe u. E. Fermi diskutiert (ZS. f. Phys. **77**, 296, 1932).

[3]) J. A. Gaunt, Proc. Roy. Soc. London (A) **122**, 513, 1928, Gleichung (5, 30).

dar. Indem man für G, H_1 und H_2 die entsprechenden Ausdrücke aus (4) und (2) einsetzt, geht der obige Ausdruck durch elementare Rechnung über in

$$\left.\begin{aligned} &\frac{e_1 e_2}{r}\,\psi + \gamma_{14}\gamma_{24} Q\,\psi; \\ Q = \sum_{\mu=1}^{3}\sum_{\nu=1}^{3} &\frac{e_1 e_2}{2r^3}\,\gamma_{1\nu}\gamma_{2\mu}\,(x_{1\nu}-x_{2\nu})\,(x_{1\mu}-x_{2\mu}) + \frac{e_1 e_2}{2r}\sum_{\nu=1}^{3}\gamma_{1\nu}\gamma_{2\nu}. \end{aligned}\right\} \quad (5\,a)$$

Die Differentialoperatoren sind also verschwunden[1]) und unsere Näherungsgleichung lautet nunmehr, wenn wir zur Erreichung größerer Symmetrie noch beiderseits von links mit $\gamma_{14}\gamma_{24}$ multiplizieren:

$$\left\{\gamma_{14}\gamma_{24}\left(E-\frac{e_1 e_2}{r}\right)-\gamma_{24}\left(\gamma_{1\nu}\frac{hc}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x_{1\nu}}+E_{10}\right)-\gamma_{14}\left(\gamma_{2\nu}\frac{hc}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x_{2\nu}}+E_{20}\right)-Q\right\}\psi=0. \quad (6)$$

Über zweimal auftretende Indizes ist dabei wie bisher zu summieren. In ganz entsprechender Weise hätten wir die adjungierte Gleichung erhalten, wenn wir in $a_{\mu\lambda\varkappa}$ auf S. 279 statt der $\overleftarrow{H}$ die H durch partielle Integration umgeformt hätten. Sie lautet:

$$\bar{\psi}\left\{-\gamma_{14}\gamma_{24}\left(E-\frac{e_1 e_2}{r}\right)-\gamma_{24}\left(\gamma_{1\nu}\frac{hc}{2\pi}\frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial x_{1\nu}}-E_{10}\right)-\gamma_{14}\left(\gamma_{2\nu}\frac{hc}{2\pi}\frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial x_{2\nu}}-E_{0}\right)+Q\right\}=0. \quad (6\,a)$$

Multiplizieren wir (6) von links mit $\bar{\psi}$, (6a) von rechts mit ψ, so erhalten wir durch Addition

$$\frac{\partial}{\partial x_{1\nu}}\,\bar{\psi}\,\gamma_{24}\gamma_{1\nu}\,\psi + \frac{\partial}{\partial x_{2\nu}}\,\bar{\psi}\,\gamma_{14}\gamma_{2\nu}\,\psi = 0.$$

Die Größe $\bar{\psi}\,\gamma_{24}\,\gamma_{1\nu}\,\psi$ ist entsprechend dem Operator $\gamma_{24}\,\gamma_{1\nu}$ zu deuten als die Wahrscheinlichkeit, die Partikel 2 in der Volumeneinheit bei $x_{2\nu}$ anzutreffen, multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit, daß die Partikel 1 in der Zeiteinheit durch eine bei $x_{1\nu}$ angebrachte, auf der x_ν-Richtung senkrechte Einheitsfläche in der positiven x_ν-Richtung hindurchtritt. Um zu der von der ersten Partikel herrührenden Stromdichte $J_{1\nu}$ am Ort der ersten Partikel überzugehen, haben wir über die Koordinaten der zweiten Partikel zu integrieren und erhalten, da das Integral des zweiten Ausdrucks verschwindet:

$$\frac{\partial}{\partial x_{1\nu}}\int \bar{\psi}\,\gamma_{24}\gamma_{1\nu}\,\psi\,\mathrm{d}\tau_2 = \frac{1}{e_1 c}\,\mathrm{div}\,J_1 = 0.$$

Die „Strömung" der einzelnen Partikel erfolgt also quellenfrei.

[1]) Um dieses Verschwinden zu erreichen und damit die Quellenfreiheit des elektrischen Stromes (siehe weiter unten) sicherzustellen, haben wir auf S. 279 den $\cos\left(\frac{r}{c}\,\omega_{m_1 n_1}\right)$ nicht in der naheliegenden Weise: $\cos(\ldots\omega_{m_1 n_1})$ $= {}^1/_2\cos(\ldots\omega_{m_1 n_1}) + {}^1/_2\cos(\ldots\omega_{n_2 m_2})$, sondern als $\cos(\ldots\sqrt{\omega_{m_1 n_1}\,\omega_{n_2 m_2}})$ symmetrisiert.

Einwirkung äußerer Felder. Bei der Einführung der Potentiale, die von nicht zum System gerechneten Ladungen herrühren, können wir genau so vorgehen, wie beim Einkörperproblem, indem wir zu E, $\partial/\partial x_{1_\nu}$ und $\partial/\partial x_{2_\nu}$ die entsprechenden Potentialkomponenten hinzufügen. Mit der Frage, ob wir die Potentiale in (5) auf beiden Seiten oder nur auf der linken Seite einführen sollen[1]), brauchen wir uns nicht zu beschäftigen, da der Unterschied zwischen den Ergebnissen beider Methoden beim Übergang von (5) zu (6) verschwindet. Wir erhalten in beiden Fällen übereinstimmend als Erweiterung von (6):

$$\Big\{\gamma_{1\alpha}\gamma_{2\beta}\Big(E - e_1 V(\mathfrak{r}_1) - e_2 V(\mathfrak{r}_2) - \frac{e_1 e_2}{r}\Big) - \gamma_{2\beta}\Big(\gamma_{1\nu}\frac{hc}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x_{1_\nu}} - i\gamma_{1\nu} e_1 \Phi_\nu(\mathfrak{r}_1) + E_{1_0}\Big) - \gamma_{1\alpha}\Big(\gamma_{2\nu}\frac{hc}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x_{2_\nu}} - i\gamma_{2\nu} e_2 \Phi_\nu(\mathfrak{r}_2) + E_{2_0}\Big) - Q\Big|\psi = 0. \quad (7)$$

Dabei bedeutet $\mathfrak{r}_1$ den Ortsvektor der ersten, $\mathfrak{r}_2$ den der zweiten Partikel und r den Abstand $|\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2|$. Q ist nach wie vor durch Gleichung (5a) gegeben. In die adjungierte Gleichung gehen die Potentiale mit dem umgekehrten Vorzeichen ein, so daß sie sich bei der Bildung der Stromkomponenten herausheben und die Quellenfreiheit der Ströme erhalten bleibt. Da die 256 möglichen Kombinationen der Gammas voneinander linear unabhängig sind, läßt sich Gleichung (7) genau wie die entsprechende Gleichung des Einkörperproblems[2]) in ein System von linearen Gleichungen zerlegen, in dem die Gammas nicht mehr vorkommen.

Diskussion. In welchen Fällen sind nun Unterschiede zwischen dem Integral der Gleichung (7) und den Ergebnissen der Møllerschen Methode zu erwarten? Wenn wir der Einfachheit halber an zwei gleichartige Partikel denken, stellt das Resultat von Møller vermutlich das erste Glied einer Entwicklung nach α/β dar[3]). Wegen seines Lorentzinvarianten Charakters dürfte es für beliebig hohe Geschwindigkeiten seine Berechtigung behalten,

[1]) Die Møllersche Methode gibt hierüber keinen Aufschluß. Die dortige Behandlung des gebundenen Elektrons entspräche der erstgenannten, die des stoßenden Elektrons der zweiten Methode.

[2]) F. Sauter, ZS. f. Phys. **63**, 803, 1930; K. Bechert, ebenda **79**, 26, 1932. Die Zahl der Gleichungen beträgt beim Einkörperproblem höchstens 4, beim Zweikörperproblem höchstens 16.

[3]) α = Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante $\sim 1/137$; β = Partikelgeschwindigkeit/Lichtgeschwindigkeit. Dabei ist angenommen, daß die Ausgangslösungen bereits unter Berücksichtigung der äußeren Potentiale berechnet sind. Anderenfalls tritt bei Anwesenheit eines Z-fach geladenen Kerns zu α/β noch der Faktor Z.

solange man vom Einfluß der Strahlung absieht. Von unserer Methode werden wir dagegen die beiden ersten Glieder einer Entwicklung nach β^2 erwarten[1]), wobei β auch beliebig klein sein kann[2]). Bei der Behandlung von Stoßproblemen erwarten wir demnach Übereinstimmung der Ergebnisse, falls gleichzeitig α/β und β klein sind ($\beta \sim \frac{1}{5}$). Bei größeren Geschwindigkeiten wird sich bei unserer Gleichung die Vernachlässigung der höheren Näherungen der Retardierung bemerkbar machen; bei kleineren Geschwindigkeiten wird die Møllersche Methode unsicher, weil es dann bedenklich erscheint, die Coulombsche Wechselwirkung als kleine Störung zu behandeln. Bei der Behandlung der gegenseitigen Beeinflussung von Atomelektronen wird β ungefähr gleich $\alpha Z/n$, n = Hauptquantenzahl, so daß wir auf die Richtigkeit unseres Resultats in den *beiden* ersten Gliedern der Entwicklung nach $\alpha^2 Z^2/n^2$ rechnen dürfen, während hier die Møllersche Methode vermutlich nur das erste Glied, das die Feinstrukturaufspaltung nicht enthält, richtig liefert. Bei Kernproblemen wird sowohl β als auch die Wechselwirkung groß, so daß uns hier beide Methoden im Stiche lassen dürften.

Zusammenfassung. Es wird eine Wellengleichung für das Zweikörperproblem angegeben, die das erste Glied der relativistischen Korrektion richtig zu liefern verspricht [Gleichung (7)]. Die Gleichung ist linear und von erster Ordnung. Die aus der Gleichung zu berechnenden Ströme jeder der beiden Partikel sind quellenfrei.

Berlin-Reinickendorf, im März 1933.

[1]) Die Retardierung, deren höhere Näherungen wir vernachlässigt haben, geht vermutlich mit dem Verhältnis der Elektronenwellenlänge zu der bei Energieänderungen der Partikel ausgesandten Lichtwellenlänge, also mit

$$\frac{h}{m\,v} : \frac{e}{\nu} \sim \frac{h}{m\,v} : \frac{h\,c}{m\,v^2} = \beta.$$

[2]) Multipliziert man die { } in Gleichung (6) mit $\gamma_{14}\,\gamma_{24}$ und iteriert man den so erhaltenen Operator dreimal, wobei man bei der ersten Iteration Vorzeichen und Reihenfolge sämtlicher Gammas umkehrt, bei der zweiten Vorzeichen und Reihenfolge nur der Gammas der ersten Partikel und bei der dritten Iteration nur Vorzeichen und Reihenfolge der Gammas der zweiten Partikel, so erhält man einen Differentialoperator, dessen die Gammas nicht enthaltender Bestandteil bis auf Glieder, die mit $(\lambda_c/\lambda)^2$ verschwinden (λ_c = Comptonwellenlänge, λ = Partikelwellenlänge, also $\lambda_c/\lambda = \beta$), mit der Schrödingergleichung des Zweikörperproblems identisch ist. Für Gleichung (7) gilt dasselbe, sofern man noch $e\,\Phi$ gegen E_0 vernachlässigt und λ_c rot Φ, λ_c grad V und $\lambda_c\,\Delta V$ gegen V bzw. das der kinetischen Energie der Partikel äquivalente Potential streicht, was, abgesehen von der allernächsten Umgebung der Atomkerne, überall möglich ist. Wir dürfen also annehmen, daß für kleine Elektronengeschwindigkeiten die Resultate unserer Gleichung mit denen der Schrödingergleichung identisch sind.

Zur Theorie der Spinoren.

Von **K. Nikolsky** in Leningrad.

(Eingegangen am 27. März 1933.)

Es wird darauf hingewiesen, daß man die Spinortheorie als klassische Felix Kleinsche und J. Plückersche Liniengeometrie auffassen kann. Auf diese Weise erhält man das Diracsche Matrixsystem als das Resultat der Linearisierung der Lorentztransformation.

1. Die neuartigen Größen, die neben den Tensoren in der Quantentheorie aufgetreten sind, wollen wir, einem Vorschlag von P. Ehrenfest folgend, als Spinoren bezeichnen.

Es entsteht eine interessante Frage nach der Möglichkeit der Einführung des Spinors bei Beschreibung der *klassischen* relativistischen Systems.

Die Spinortheorie des klassischen Systems wurde, nachdem B. L. van der Waerden[1]) mit grundlegenden Ergebnissen über die Spinoranalyse vorausgegangen war, vor allem von A. Einstein und W. Mayer[2]) geschaffen. Unser Zweck ist nun, zu zeigen, daß die Einführung der Spinoren aus den Methoden der F. Kleinschen Liniengeometrie entwickelt werden kann.

2. Als Ausgangspunkt nehmen wir die orthogonale Substitution in vier Variablen. Ist

$$x_k' = \sum_{\mu=1}^{4} l_{\mu k}\, x_\mu \qquad (2,1)$$

und wird durch diese Substitution

$$x_1'^2 + x_2'^2 + x_3'^2 + x_4'^2 = \lambda\,(x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2),$$

---

[1]) B. L. van der Waerden, Gött. Nachr., Math.-Phys. Kl., 1929, S. 100.
[2]) A. Einstein u. W. Mayer, Sitz.-Ber. d. Berl. Akad. d. Wissensch. 1932, S. 522; vgl. auch C. R. Leningrad 1930, S. 668 u. 701; ZS. f. Phys. **65**, 273, 1930.

so bestehen zwischen den 16 Koeffizienten $l_{\mu k}$ Systeme von Bedingungsgleichungen, welche für den Fall, daß λ den Wert 1 erhält, in die wohlbekannten der orthogonalen Substitution übergehen.

Diese Bedingungsgleichungen zwischen den 16 Koeffizienten $l_{\mu k}$ lauten:

$$\sum_{\mu=1}^{4} l_{i\mu} l_{k\mu} = 0, \qquad \sum_{\mu=1}^{4} l_{\mu i} l_{\mu k} = 0 \quad (i \neq k_1 = 1, 2, 3, 4) \qquad (2, 2)$$

$$\sum_{\mu=1}^{4} l_{i\mu}^2 = 1, \qquad \sum_{\mu=1}^{4} l_{\mu i}^2 = l. \qquad (2, 3)$$

Hier bedeutet l die Determinante $|l_{\mu k}|$. Wir wollen jetzt die $l_{\mu k}$ als bilineare Formen ausdrücken. Diese Aufgabe wurde schon früher vom Verfasser behandelt[1]). Dabei ergab sich das folgende Resultat.

Wir betrachten die zwei speziellen orthogonalen Substitutionen in vier Variablen

$$a_i'' = \sum_{\mu=1}^{4} a_{\mu i} a_\mu', \qquad b_i'' = \sum_{\mu=1}^{4} b_{\mu i} b_\mu' \quad (i = 1, 2, 3, 4),$$

wobei ist

$$\| a_{\mu i} \| = \begin{Vmatrix} a_1 & -a_2 & a_3 & a_4 \\ a_2 & a_1 & -a_4 & a_3 \\ -a_3 & a_4 & a_1 & a_2 \\ a_4 & a_3 & a_2 & -a_1 \end{Vmatrix}, \quad \| b_{\mu i} \| = \begin{Vmatrix} b_1 & b_2 & -b_3 & b_4 \\ -b_2 & b_1 & b_4 & b_3 \\ b_3 & -b_4 & b_1 & b_2 \\ b_4 & b_3 & b_2 & -b_1 \end{Vmatrix}.$$

Die Bedingungsgleichungen vom Typus (2, 2), (2, 3) sind *identisch* erfüllt. Dabei bedeuten die $a_1 \ldots a_4$, $b_1 \ldots b_4$ beliebige Parameter.

Setzt man nunmehr aus den $a_{i\mu}$ und den $b_{i\mu}$ die Koeffizienten $l_{\mu k}$ folgendermaßen zusammen:

$$l_{ik} = a_{1i} b_{1k} + a_{2i} b_{2k} + a_{3i} b_{3k} + a_{4i} b_{4k} \quad (i, k = 1, 2, 3, 4), \qquad (2, 4)$$

so führt die Substitution (2, 1) ebenfalls die Summe der Quadrate der ursprünglichen Variablen in die Summe der Quadrate der neuen Variablen, multipliziert jedoch noch mit einem Faktor, über. Aus (2, 4) ersieht man, daß die l_{ik} bilineare Formen

$$l_{ik} = \sum_{\nu,\mu}^{4} a_\mu \gamma_{\mu\nu}^{(i,k)} b_\nu \qquad (2, 4')$$

---

[1]) K. Nikolsky, vgl. ZS. f. Phys. l. c.; vgl. auch E. Jahnke, Crelles Journ. **133**, 243, 1908; A. Einstein u. W. Mayer, l. c.

sind, deren Koeffizienten $\gamma_{\mu\nu}^{(i,k)}$ gleich ± 1 oder 0 sind. Diese Bilinearformen führen nun auf die Euler-Cayleysche Parameterdarstellung einer „orthogonalen" Substitution (2, 1):

$$
\begin{aligned}
l_{11} &= a_1b_1 - a_2b_2 - a_3b_3 + a_4b_4, & l_{12} &= -(a_1b_2 + a_2b_1 - a_3b_4 - a_4b_3),\\
l_{13} &= a_1b_3 + a_2b_4 + a_3b_1 + a_4b_2, & l_{14} &= a_1b_4 - a_2b_3 + a_3b_2 - q_4b_1,\\
l_{21} &= a_1b_2 + a_2b_1 + a_3b_4 + a_4b_3, & l_{22} &= a_1b_1 - a_2b_2 + a_3b_3 - a_4b_4,\\
l_{23} &= -a_1b_4 + a_2b_3 + a_3b_2 - a_4b_1, & l_{24} &= a_1b_3 + a_2b_4 - a_3b_1 - a_4b_2,\\
l_{31} &= -a_1b_3 + a_2b_4 - a_3b_1 + a_4b_2, & l_{32} &= a_1b_4 + a_2b_3 + a_3b_2 + a_4b_1,\\
l_{33} &= a_1b_1 + a_2b_2 - a_3b_3 - a_4b_4, & l_{34} &= a_1b_2 - a_2b_1 - a_3b_4 + a_4b_3,\\
l_{41} &= -a_1b_4 - a_2b_3 + a_3b_2 + a_4b_1, & l_{42} &= -a_1b_3 + a_2b_4 + a_3b_1 - a_4b_2,\\
l_{43} &= -a_1b_2 + a_2b_1 - a_3b_4 + a_4b_3, & l_{44} &= a_1b_1 + a_2b_2 + a_3b_3 + a_4b_4,
\end{aligned}
$$

$$l = (a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 + a_4^2)\,(b_1^2 + b_2^2 + b_3^2 + b_4^2),$$

und es bestehen daher auch zwischen diesen Koeffizienten l_{ik} *identisch* die Bedingungsgleichungen (2, 2) und (2, 3) bei *beliebigen* a und b. Spezialisieren wir diese Parameter a, b durch die Forderung $b = \bar{a}$, so erscheinen die 16 bilinearen Formen l_{ik} als den Dichtegrößen, die in der Diracschen[1]) und Eddingtonschen Theorie[2]) vorkommen, äquivalent.

Im folgenden werden wir die Diracschen Matrizen

$$
\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0\\ 1 & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 1\\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}
\quad
\sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & 0\\ i & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & -i\\ 0 & 0 & i & 0 \end{pmatrix}
\quad
\sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}
$$

und

$$
\varrho_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 1\\ 1 & 0 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}
\quad
\varrho_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -i & 0\\ 0 & 0 & 0 & -i\\ i & 0 & 0 & 0\\ 0 & i & 0 & 0 \end{pmatrix}
\quad
\varrho_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}
$$

benutzen[3]).

Wir ersetzen die Spinoren a, $b = \bar{a}$ durch die sogenannten Cayley-Kleinschen Parameter φ, $\bar{\varphi}$ vermöge der Gleichungen:

$$
a_1 = \frac{\varphi_2 - \varphi_3}{2}, \quad a_2 = \frac{\varphi_2 + \varphi_3}{2i}, \quad a_3 = \frac{\varphi_1 - \varphi_4}{2i}, \quad a_4 = \frac{\varphi_1 + \varphi_4}{2},
$$

$$
\bar{a}_1 = \frac{\bar{\varphi}_2 - \bar{\varphi}_3}{2}, \quad \bar{a}_2 = -\frac{\bar{\varphi}_2 + \bar{\varphi}_3}{2i}, \quad \bar{a}_3 = -\frac{\bar{\varphi}_1 - \bar{\varphi}_4}{2i}, \quad \bar{a}_4 = \frac{\bar{\varphi}_1 + \bar{\varphi}_4}{2}.
$$

---

[1]) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 610, 1928.
[2]) A. Eddington, ebenda **121**, 524, 1928; **133**, 317, 1932.
[3]) P. A. M. Dirac, l. c.

Setzt man diese Größen $\varphi, \overline{\varphi}$ in l_{ik} ein, so erhält man die folgende Tabelle[1]).

	x_4''	x_1''	x_2''	x_3''
x_4'	$-\bar{\varphi}\varphi$	$i\bar{\varphi}\sigma_1\varphi$	$i\bar{\varphi}\sigma_2\varphi$	$i\bar{\varphi}\sigma_3\varphi$
x_1'	$i\bar{\varphi}\varrho_1\varphi$	$\bar{\varphi}\varrho_1\sigma_1\varphi$	$\bar{\varphi}\varrho_1\sigma_2\varphi$	$\bar{\varphi}\varrho_1\sigma_3\varphi$
x_2'	$i\bar{\varphi}\varrho_2\varphi$	$\bar{\varphi}\varrho_2\sigma_1\varphi$	$\bar{\varphi}\varrho_2\sigma_2\varphi$	$\bar{\varphi}\varrho_2\sigma_3\varphi$
x_3'	$i\bar{\varphi}\varrho_3\varphi$	$\bar{\varphi}\varrho_3\sigma_1\varphi$	$\bar{\varphi}\varrho_3\sigma_2\varphi$	$\bar{\varphi}\varrho_3\sigma_3\varphi$

(2, 1')

(Hier ist der Koeffizient $^1/_2$ weggelassen.)

Spezialisieren wir die allgemeine Transformation (2, 1) durch die Forderung $|l| = 1$, so erscheinen (2, 1) als den Lorentztransformationen äquivalent.

Diese Resultate sind auch durch die Beziehungen der Quaternionentheorie erhältlich[2]).

Für die Lorentztransformationen haben wir nämlich, wenn wir die Bezeichnungen der Quaternionentheorie[3]) anwenden:

$$\mathfrak{r}' = sL\mathfrak{r}\,Ls^{-1} = Q\mathfrak{r}\,\overline{Q}^{-1}. \tag{2, 5}$$

Hier ist

$$\mathfrak{r} = j_1 x_1 + j_2 x_2 + j_3 x_3 + x_4,$$

s ist eine dreidimensionale Drehung und $L_{,}L$ eine spezielle Lorentztransformation, d. h.:

	t	x	y	z
t'	$\dfrac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}$	$\dfrac{v_x}{\sqrt{1-\beta^2}}$	$\dfrac{v_y}{\sqrt{1-\beta^2}}$	$\dfrac{v_z}{\sqrt{1-\beta^2}}$
x'	$\dfrac{v_x}{\sqrt{1-\beta^2}}$	$1-\dfrac{v_x^2}{v^2}\left(1-\dfrac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}\right)$	$-\dfrac{v_x v_y}{v^2}\left(1-\dfrac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}\right)$	$-\dfrac{v_x v_z}{v^2}\left(1-\dfrac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}\right)$
y'	$\dfrac{v_x}{\sqrt{1-\beta^2}}$	$-\dfrac{v_x v_y}{v^2}\left(1-\dfrac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}\right)$	$1-\dfrac{v_y^2}{v^2}\left(1-\dfrac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}\right)$	$-\dfrac{v_y v_z}{v^2}\left(1-\dfrac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}\right)$
z'	$\dfrac{v_y}{\sqrt{1-\beta^2}}$	$-\dfrac{v_x v_z}{v^2}\left(1-\dfrac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}\right)$	$-\dfrac{v_y v_z}{v^2}\left(1-\dfrac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}\right)$	$1-\dfrac{v_z^2}{v^2}\left(1-\dfrac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}\right)$

$(\beta = v/c)$

[1]) Wir setzten $x_4 = -x_4''$, $x_1 = -x_2''$, $x_2 = x_1''$, $x_3 = x_3''$.

[2]) Vgl. z. B. F. Klein, Jahresber. d. D. Math. Ver. **19**, 1910.

[3]) Vgl. z. B. H. Rothe, Enc. d. Math. Wiss. **3**, 1402, Heft 2; E. Waelsch, Wien. Ber. **122** [2a], 503, 1913, Nr. 3.

Vergleichen wir (2, 1), (2, 1)′ mit (2, 5), so können wir die Vierervektorgeschwindigkeit in der folgenden Form

$$\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} = \bar{\varphi}\varphi, \quad \frac{v_x}{\sqrt{1-\beta^2}} = \bar{\varphi}\sigma_1\varphi, \quad \frac{v_y}{\sqrt{1-\beta^2}} = \bar{\varphi}\sigma_2\varphi, \quad \frac{v_z}{\sqrt{1-\beta^2}} = \bar{\varphi}\sigma_3\varphi$$

schreiben, wobei zu beachten ist, daß diese Formeln rein klassische sind.

3. Zur Abkürzung führen wir die Matrizen

$$\begin{array}{lllll} \gamma_2^1 = \sigma_2\varrho_1 & \gamma_3^1 = \varrho_1\sigma_3 & \gamma_4^1 = \varrho_3 & \gamma_5^1 = \varrho_2 & \gamma_6^1 = \varrho_1\sigma_1 \\ \gamma_3^2 = \sigma_1 & \gamma_4^2 = \varrho_2\sigma_2 & \gamma_5^2 = \sigma_2\varrho_3 & \gamma_6^2 = \sigma_3 \\ & \gamma_4^3 = \varrho_2\sigma_3 & \gamma_5^3 = \varrho_3\sigma_3 & \gamma_6^3 = \sigma_2 \\ & & \gamma_5^4 = \varrho_1 & \gamma_6^4 = \varrho_2\sigma_1 \\ & & & \gamma_6^5 = \varrho_3\sigma_1; \; 1 \end{array}$$

ein, die dadurch definiert sind, daß sie den Relationen

$$\gamma_\nu^\mu = \gamma_\mu^\nu, \qquad \gamma_\mu^k\gamma_\nu^k + \gamma_\nu^k\gamma_\mu^k = 2\delta_{\mu\nu}$$

(über k *nicht* summieren!)

genügen. Das System der Matrizen γ_ν^μ hat offenbar 16 fundamentale Einheiten, denen die Gruppe der 16 linear-unabhängigen Matrizen entspricht. Aus (2, 3) erhalten wir (durch Substraktion):

$$\sum_{i=1}^{5}(a\gamma_i^k b)^2 \equiv (a\,b)^2 \quad (k = 1, 2, \ldots, 6). \tag{3,1}$$

Wir bemerken nun, daß diese Beziehung zwischen den bilinearen Formen in der Liniengeometrie grundlegend ist[1]).

Betrachten wir zunächst den dreidimensionalen Fall der Liniengeometrie.

Eine Gerade definiert man nach Julius Plücker und Felix Klein durch die Linienkoordinaten. Wenn wir die homogenen, tetraedrischen Koordinaten zweier, beliebig auf einer gegebenen geraden Linie angenommenen Punkte mit

$$a_1, \; a_2, \; a_3, \; a_4$$

und

$$b_1, \; b_2, \; b_3, \; b_4$$

[1]) Vgl. F. Klein, Ges. Abhandl. **1**, 51—238; J. Plücker, Proc. Roy. Soc. London (A) **14**, 53, 1865; Neue Geometrie des Raumes, gegründet auf die Betrachtung der geraden Linie als Raumelement. Leipzig, Teubner, 1868. Auch Ges. Abhandl. **1**, herausgeg. von A. Schoenflies.

bezeichnen, so erhält die gegebene gerade Linie die folgenden sechs Koordinaten:

$$p_{ik} = \text{const} \cdot (a_i b_k - a_k b_i). \tag{3, 2}$$

Die sechs Koordinaten p_{ik} befriedigen identisch die folgende Relation zweiten Grades:

$$p_{14}p_{23} + p_{24}p_{31} + p_{34}p_{12} \equiv 0. \tag{3, 3}$$

Sie ist nach F. Klein[1]) die notwendige und hinreichende Bedingung, damit die p_{ik} als Linienkoordinaten betrachtet werden können.

In der Liniengeometrie hat man, wie bekannt, die berühmte Transformation[2]) von F. Klein und S. Lie:

$$\begin{aligned} p_{12} &= y_1 + y_2 \quad p_{13} = y_3 + y_4 \quad p_{23} = y_5 + y_6 \\ p_{34} &= y_1 - y_2 \quad p_{42} = y_3 - y_4 \quad p_{14} = y_5 - y_6. \end{aligned}$$

Setzt man statt der Linienkoordinaten p_{ik} die y, so hat man die Gleichung:

$$y_1^2 - y_2^2 + y_3^2 - y_4^2 + y_5^2 - y_6^2 = 0. \tag{3, 3'}$$

Diese Gleichung ist mit den (3, 1) identisch. Wir erhalten also die dreidimensionale Spinoranalyse: Die tetraedrischen Koordinaten des Punktes entsprechen den Spinoren erster Stufe; die *Linien*koordinaten den Spinoren zweiter Stufe. Die Eddingtonschen Matrizen[3]) sind nichts anderes als die Drehungen des Koordinatentetraeders. Die Größen $(a\gamma_i^k b)$, d. h. y_i sind auch nach Sophus Lie[4]) die Koordinaten der Kugel. Wir gehen nun zu dem vierdimensionalen Falle über. Wir haben dabei den gruppentheoretischen Isomorphismus zwischen den drei- und vierdimensionalen Fällen.

Den Raum von n-Dimensionen bezeichnen wir als R_n. Durch die isotrope Projektion können wir dem Punkte des R_{n+1} eine Kugel des R_n gegenüberstellen[5]).

Überhaupt sind, nach F. Klein und S. Lie, die $(n+3)$-Kugelkoordinaten im R_n die polysphärischen Koordinaten des Punktes im R_{n+1}. Z. B. sind die sechs Kugelkoordinaten $(a\gamma_i^k b)$ die hexasphärischen Koordinaten des Punktes im vierdimensionalen Raume R_4[6]).

---

[1]) F. Klein, Dissertation Ges. Abhandl. **1**, S. 1.

[2]) F. Klein, Vorlesungen über höhere Geometrie. S. 98, 80—84. Berlin, Julius Springer, 1926.

[3]) Vgl. A. Eddington, Proc. Roy. Soc. London (A) **121**, 524, 1929; **133**, 317, 1932; F. Klein, Vorlesungen über das Ikosaeder. S. 12.

[4]) F. Klein, Vorlesungen über höhere Geometrie. S. 106, 266.

[5]) Vgl. G. Darbroux, Lesons sur la théorie des surfaces **1**, 266; F. Klein, Vorlesungen über höhere Geometrie. S. 247.

[6]) Vgl. F. Klein, ebenda S. 248; Ges. Abhandl. **1**, 108—109.

Die Gesamtheit der linearen Transformationen $G_{\frac{(n+2)(n+3)}{2}}$ der $(n+3)$ polysphärischen Koordinaten des $R_{(n+1)}$, welche die fundamentale Form vom Typus (3, 1) ungeändert lassen, sind die konformen Transformationen des R_{n+1}.

Die linearen Transformationen der hexasphärischen Koordinaten $(a\gamma_i^k b)$ sind dabei die konformen Transformationen des vierdimensionalen Raumes. Die linearen Transformationen, welche die quadratische Invariante

$$x_0^2 + y_0^2 + z_0^2 + x_4^2$$

haben, stellen bekanntlich die Lorentzgruppe G_{10} dar.

Durch die isotrope Projektion erhalten wir auf diese Weise die Laguerresche Kugelgeometrie. Die Größen $(a\gamma_k^i b)$ sind folglich die hexasphärischen Koordinaten des Punktes im R_4 und die Kugelkoordinaten im R_3.

Die gewöhnlichen dynamischen relativistischen Größen können wir natürlich durch die hexasphärischen Koordinaten ausdrücken. Wir erhalten dadurch die in der Diracschen Theorie bekannten Ausdrücke. Wir erhalten also die Möglichkeit zur einfachen vierdimensionalen Interpretation des Eddingtonschen 16-dimensionalen matrixgeometrischen Raumes.

Wir kommen also zu dem Ergebnis, daß die neue Spinortheorie nichts anderes ist als ein spezieller Fall der alten F. Kleinschen und J. Plückerschen Liniengeometrie.

Leningrad, Phys. Institut der Akademie der Wissenschaften.

Über die Beteiligung von Protonen an der Elektrizitätsleitung in Metallen.

III. Die photographische Platte als Indikator.

Von **Alfred Coehn** und **Kurt Sperling** in Göttingen.

Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 1. April 1933.)

Die Bewegung des Wasserstoffs im Palladium läßt sich aus der Einwirkung des an der Oberfläche entstehenden Wasserstoffsuperoxyds auf die photographische Platte verfolgen.

1. Einleitung.

Ist eine Stelle eines Palladiumdrahtes mit Wasserstoff beladen, so diffundiert der Wasserstoff gleichmäßig nach beiden Seiten. Legt man Spannung an den Draht, so wandert der Wasserstoff überwiegend zum negativen Pol. In Arbeiten von Coehn und Specht[1]) und Coehn und Jürgens[2]) sind diese Vorgänge nach zwei verschiedenen Methoden untersucht worden.

Die Potentialmessung in der *ersten* Arbeit ermittelte das Potential bestimmter Stellen des Drahtes gegen eine Kalomelelektrode und konnte damit entscheiden, wie weit der Wasserstoff im Draht gelangt war. Es ergab sich so die Diffusionsgeschwindigkeit und die Wanderungsgeschwindigkeit im elektrischen Felde.

In der *zweiten* Arbeit wurde aus der Tatsache, daß ein Palladiumdraht durch Wasserstoffaufnahme eine Widerstandserhöhung erfährt, eine Methode abgeleitet, die Wanderung des Wasserstoffs im Stromgefälle nachzuweisen. So konnte die Zahl der im Stromgefälle überführten Protonen bestimmt und der von den Protonen übernommene Anteil an der Elektrizitätsleitung ermittelt werden.

In der vorliegenden Arbeit wird eine *dritte* Möglichkeit gezeigt, die Wanderung des Wasserstoffs im Palladium zum negativen Pol zu verfolgen. Über die Grundlagen dieser Methode ist in einem Vortrag vor der Bunsen-

---

[1]) A. Coehn u. W. Specht, ZS. f. Phys. **62**, 1, 1930.
[2]) A. Coehn u. H. Jürgens, ebenda **71**, 179, 1931.

gesellschaft[1]) kurz berichtet worden. Die Methode ergibt sich aus der Verknüpfung zweier seit längerer Zeit bekannter Tatsachen:

a) Palladiumwasserstoff bildet an der Oberfläche mit Sauerstoff Wasserstoffsuperoxyd.

b) Wasserstoffsuperoxyd wirkt auf die photographische Platte.

Zur Prüfung der damit angedeuteten Möglichkeit war zunächst der Nachweis zu erbringen, daß die in früheren Untersuchungen[2]) nur in wässeriger Lösung festgestellte Wasserstoffsuperoxydbildung am wasserstoffhaltigen Palladium auch in der Luft eintritt. Danach war die Frage zu beantworten, ob eine Abbildung der mit Wasserstoff beladenen Stelle des Palladiums auf der photographischen Platte ausreichend scharf erfolgt, um die Bewegung des Wasserstoffs im Draht sich selbst aufzeichnen zu lassen.

II. Über den Nachweis von Wasserstoff in Palladium mit der photographischen Platte.

a) Qualitative Feststellungen. Ein U-förmig gebogener Palladiumdraht von 0,1 mm Stärke wurde als Kathode in etwa 1 n Schwefelsäure[3]) in seinem mittleren Teil auf etwa 4 cm bei einer Stromstärke von 6 bis 8 mA elektrolytisch mit Wasserstoff beladen. Die bei annähernd 1000 Drahtvolumina liegende Sättigung wird unter diesen Verhältnissen in etwa

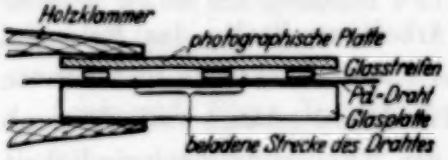


Fig. 1.

Fig. 2.

40 Minuten erreicht. Der Draht wurde mit Filtrierpapier abgetrocknet, geradlinig über eine Glasplatte gelegt und mit drei kleinen Glasstreifen von 1,5 mm Dicke festgehalten. Der mittlere Streifen überkreuzte als Schablone die beladene Stelle des Drahtes. Auf diese Glasstreifen (Fig. 1), also in der Entfernung von deren Dicke wurde die photographische Platte gelegt und nach zwölfstündiger Exposition entwickelt. Fig. 2 zeigt den

[1]) A. Coehn, ZS. f. Elektrochem. **35**, 9, 1929.

[2]) L. Leeds, Pharm. Inst. Trans. (3) **11**, 1068, 1881; Hoppe-Seyler, Ber. d. D. Chem. Ges. **21**, 1675, 1888; **33**, 1097, 1900; M. Traube, ebenda **22**, 1496, 2215, 3057, 1889.

[3]) Über die Abhängigkeit der Absorptionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Elektrolyten vgl. A. Coehn u. H. Baumgarten, ZS. f. phys. Chem. **130**, 545, 1927.

Draht wegen des Luftzwischenraumes stark verbreitert, läßt aber deutlich erkennen, daß *nur* das *beladene* Stück des die ganze photographische Platte überquerenden Drahtes auf die Platte wirkt. Um die Verbreiterung durch den Luftraum zu vermeiden, wurde weiterhin die photographische Platte unmittelbar auf den Draht gelegt, der über einer Glasplatte mit Hilfe kleiner Gewichte an den Enden gespannt gehalten wurde. Daß bei der direkten Berührung von Draht und photographischer Schicht kein Druckbild entsteht, zeigen die unbeladenen Enden des Drahtes (Fig. 3).

Das Bild des beladenen Stückes läßt den Draht selbst als feinen Strich und außerhalb der Drahtdicke die sich ausbreitende Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds erkennen. Um zu entscheiden, ob an der Entstehung der *Schleier* um den feinen Strich herum auch die Diffusion *innerhalb der Gelatineschicht* der Platte mitwirkt, wurden Schumannplatten benutzt, deren Schicht nur hauchdünn ist. Da die Schicht dieser Platten gegen Druck

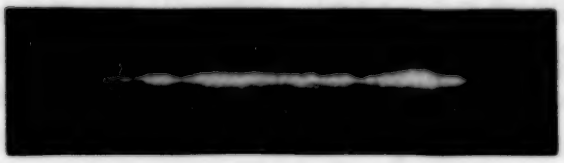


Fig. 3.

Fig. 4.

außerordentlich empfindlich ist, und schon leise Berührung sie verdirbt, wurden die vier Ecken der Platten auf Mikroskopdeckgläschen gelegt, so daß der Draht die Gelatineschicht nicht berührte. Obwohl sie also weiter vom Draht entfernt waren, gaben die Schumannplatten (Fig. 4) feinere Striche als die Reformplatten (Fig. 3), so daß man schließen darf, daß das H_2O_2 bei den Reformplatten innerhalb der Gelatineschicht diffundiert.

Für die späteren vergleichenden Versuche war noch festzustellen, ob die Entstehung von H_2O_2 am Palladium bzw. der Nachweis mit der photographischen Platte an die Anwesenheit von Wasser bzw. Wasserdampf gebunden ist. Zwei Palladiumdrähte wurden gleich lange mit Wasserstoff beladen. Dann wurde der eine, von einer photographischen Platte bedeckt, wie bisher der Luft der Dunkelkammer ausgesetzt; der andere wurde, auch von einer Platte bedeckt, in einem Exsikkator mit Calciumchlorid trocken gehalten. Um sicher zu gehen, daß nicht eine zufällige Verschiedenheit der Drähte eine verschiedene Wirkung auf die Platte verursachte, wurden die Drähte in anschließenden Versuchen mehrmals

vertauscht, einer im Exsikkator exponiert, der andere außerhalb. Das Ergebnis war eindeutig: *Die Feuchtigkeit der Luft begünstigt die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd.*

b) Über die untere Grenze der Nachweisbarkeit von Wasserstoff in Palladium mit Hilfe der photographischen Platte. Die Widerstandsmessungen von Coehn und Specht haben gezeigt, daß mit Wasserstoff gesättigtes Palladium an der Luft bei Atmosphärendruck kaum meßbare Mengen Wasserstoff abgibt. Da nun schon durch diese geringen abgegebenen Mengen deutliche Bilder auf der Platte entstanden, war anzunehmen, daß auch Palladiumdrähte, die *nicht* bis zur Sättigung mit Wasserstoff beladen waren, die also viel weniger Wasserstoff enthalten, auf die Platte wirken. Es entstand die Frage nach der geringsten Menge Wasserstoff im Draht, die noch eine sichtbare Wirkung auf der Platte hervorruft. Die Wasserstoffmengen werden in Drahtvolumina angegeben. Ein gesättigter Draht enthält annähernd das 1000fache seines eigenen Volumens.

Als Elektrolyt diente wieder 1 n Schwefelsäure. Es wurde mit sehr geringen Stromdichten (0,012 bis 0,0012 Amp./cm^2) gearbeitet, so daß möglichst der gesamte entladene Wasserstoff vom Palladiumdraht aufgenommen wurde. Etwa aufsteigender Wasserstoff wurde in einem Eudiometer aufgefangen und die vom Palladium absorbierte Menge aus der Differenz gegenüber einem Vergleichscoulometer mit Platinkathode bestimmt. Es wurde jedesmal von einem Draht mit 0,1 mm Durchmesser eine 50 mm lange Strecke beladen. Die Methode bewährte sich beim Beladen mit Wasserstoff bis abwärts zu 80 Drahtvolumina. Die Expositionszeit nach erfolgter Beladung betrug 24 Stunden und wurde bei den geringeren Beladungen auf 72 Stunden ausgedehnt. Die Wirksamkeit der mit mehr als 200 Drahtvolumina beladenen Drähte blieb viele Tage erhalten und konnte an immer neuen photographischen Platten erwiesen werden. Drähte mit *weniger* als 160 Drahtvolumina gaben am sechsten Tage nach erfolgter Beladung *kein* entwickelbares Bild mehr.

Beladungen unterhalb 80 Drahtvolumina wurden nicht mehr allein eudiometrisch kontrolliert, sondern, da bei der geringen Stromdichte und der Kürze der erforderlichen Zeit die Wasserstoffabsorption quantitativ erfolgt, aus Stromstärke und Zeit bestimmt. Bei 10 Volumen war nach 40 Stunden Expositionszeit noch ein deutliches Bild zu sehen. 1 Drahtvolumen war die geringste Wasserstoffmenge, bei der überhaupt noch ein Bild nachweisbar war. Drähte mit $^1/_2$, $^1/_4$, $^1/_8$ Volumen Wasserstoff gaben auch nach langem Exponieren kein Bild mehr auf der Platte. Drähte mit einer Wasserstoffkonzentration unterhalb 10 Drahtvolumen verlieren aber

schon in wenigen Tagen die Eigenschaft, sich auf der Platte abzubilden. Die schnelle Abnahme der Wirksamkeit bei den geringen Konzentrationen ist darauf zurückzuführen, daß der Wasserstoff langsam *in das Innere* des Drahtes diffundiert, daß also im Anfang an der Oberfläche eine höhere Konzentration herrscht, als dem berechneten Verhältnis Wasserstoffvolumen durch Drahtvolumen entspricht. Danach muß man annehmen, daß die Wirksamkeit von Drähten mit so geringem Wasserstoffgehalt überhaupt nur möglich ist, weil in der ersten Zeit nach dem Beladen der Wasserstoff noch an der Oberfläche aufgespeichert ist.

Die Fig. 5 stellt dar, bei welchen Konzentrationen und in welchen Zeiten eine Wirksamkeit des Palladiumwasserstoffs auf die Platte gefunden worden ist. Die Ordinaten geben in ihrer Gesamtlänge die nach dem Beladen verflossenen Zeiten an, die punktierten Strecken die Länge der Expositionszeiten. Auf der Abszisse sind die Drahtvolumen Wasserstoff logarithmisch aufgetragen. Ein + bedeutet ein *deutliches* Bild, ein schräger Strich (\) ein *schwaches* Bild, ein Kreis (○) *Ausbleiben* des Bildes. In dem Gebiet unterhalb der Kurve *E* kann noch kein Bild entstehen. An der Kurve *E* kann man also ablesen, wie groß bei einer bestimmten Konzentration die Expositionszeit mindestens sein muß, damit ein deutliches Bild entsteht, wenn gleich nach dem Beladen exponiert wird. Die Kurve *F* zeigt, wie lange Zeit der beladene Draht die Eigenschaft behält, auf die Platte zu wirken. Dabei fällt an *E* auf, daß man bei geringeren Konzentrationen nicht wesentlich länger zu exponieren braucht, was verständlich ist auf Grund der Vorstellung, die oben über die Konzentration an der Oberfläche entwickelt wurde. Daraus ist auch verständlich, daß da, wo in wenigen Tagen kein Bild entsteht, ein Exponieren über längere Zeit nichts mehr nützt, wie z. B. bei $^1/_2$, $^1/_4$, $^1/_8$ Volumen. Denn nach den ersten

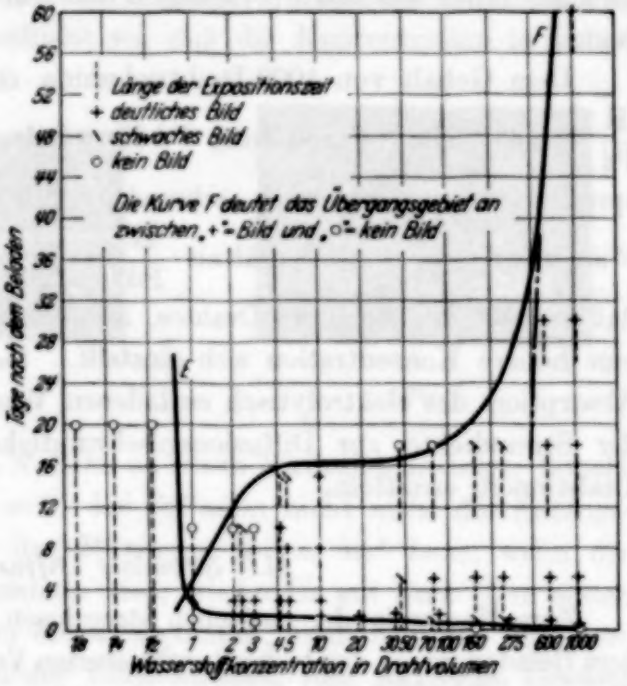


Fig. 5.

Tagen sinkt die Konzentration an der Oberfläche durch Diffusion ins Innere so stark, daß in dieser Zeit erst recht kein Bild mehr entsteht. So erklärt sich der scharfe Knick in der Kurve.

Die Krümmung der Kurve F, die zwischen 300 und 500 Volumen einsetzt, läßt erkennen, daß sich dort die Verteilung des Wasserstoffs im Draht bereits bemerkbar macht, d. h. dieses Stück der Kurve nach unten verlängert (gestrichelt) deutet an, welche Konzentration wirklich an der Oberfläche herrschen muß, damit ein deutliches Bild entsteht. Von da an abwärts stimmen die berechneten Konzentrationen nicht mehr mit der wirklichen Konzentration an der Oberfläche während der wirksamen Zeit überein. Das Gebiet zwischen den beiden Kurven E und F gibt an, unter welchen Bedingungen man ein Bild auf der Platte erwarten kann.

Dem Gehalt von 1000 Drahtvolumina entspricht das Atomverhältnis $\frac{H}{Pd} = 0{,}85$. Der Verbindung Pd H würden 1198 Drahtvolumina entsprechen. Für das noch erkennbare Minimum von 1 Drahtvolumen Wasserstoff wäre das Verhältnis $\frac{H}{Pd} = \frac{1}{1200}$. Es ist aber zu bedenken, daß an der Oberfläche des Drahtes, an der die Beladung beginnt, zunächst eine höhere Konzentration sich einstellt. Sie ließe sich bei quantitativer Absorption des elektrolytisch entladenen Wasserstoffs aus dem Verhältnis der Stromdichte zur Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs in das Drahtinnere ermitteln.

III. Stromlose Diffusion.

Zum Nachweis der einfachen stromlosen Diffusion wurde gleich nach dem Beladen wie in den bisher beschriebenen Versuchen eine photographische Platte auf den Draht gelegt, um ein Bild von dem Anfangszustand des Drahtes zu bekommen. Nach einer bestimmten Zeit wurde eine andere Platte aufgelegt und wieder einige Stunden exponiert. Entsprechend der inzwischen stattgefundenen Diffusion zeigt die zweite Platte ein nach beiden Seiten verlängertes Bild. Als Beispiel diene Fig. 6, die den Draht nach erfolgter Sättigung des Mittelstücks mit Wasserstoff wiedergibt und darunter den Fortschritt der Diffusion bei 25° C nach Ablauf von 11 Tagen. Ein Anschlag sorgte dafür, daß die Platten immer auf dasselbe Drahtstück aufgelegt wurden, so daß die Längenmessungen auf die Plattenränder bezogen werden konnten. Die Diffusionsversuche wurden bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt; dabei blieb der Draht zwischen zwei Expositions-

zeiten entweder bei Zimmertemperatur auf dem Glasblock liegen oder er wurde inzwischen in thiophenfreiem Xylol[1]) von bestimmter Temperatur aufgehoben. In einer Reihe von Versuchen wurde die Platte nur seitlich parallel verschoben, so daß sich die Abbildungen ohne wesentliche Unterbrechungszeiten aneinanderschlossen.

Man erkennt auf den Originalplatten, daß der Wasserstoff durch Diffusion sich nach beiden Seiten gleich weit ausbreitet. Bei den Versuchen, in denen mit derselben Platte bei Parallelverschiebung die einzelnen Diffusionsstufen beobachtet wurden, erwies es sich als praktisch, nur die eine Seite abzubilden. Es konnten dann durch Messungen vom Plattenrand aus die Längenänderungen festgestellt werden (vgl. Fig. 7).

Die Ausbreitung einer Substanz in einem Zylinder durch Diffusion in Richtung der Längsachse geschieht so, daß die Konzentration in jedem

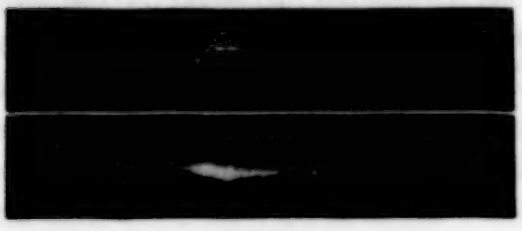


Fig. 6.

Fig. 7.

gerade erreichten Punkt x von Null bis zu einem Maximum ansteigt. Sobald dann im Ausgangspunkt ($x_0 = 0$) der Diffusion nicht mehr die Anfangskonzentration besteht, sinkt das Maximum bei x, und zwar, wenn der Zylinder als unendlich angenommen wird, wieder bis auf Null. Den ersten Vorgang, das Ansteigen bis zu einem Maximum, kann man auf Fig. 7 erkennen (um auch das Sinken der Konzentration vom Maximum abwärts zu erkennen, müßte sehr viel länger beobachtet werden). Man sieht, daß an den Enden des Diffusionsgebiets die Konzentration an einem Punkt x schon größer ist als an einem der Mitte des Drahtes ferner liegenden Punkt $x + \Delta x$, weil bei x seit der Ankunft des Wasserstoffs schon längere Zeit vergangen ist und also die Konzentration dem Maximum, das dieser Stelle entspricht, näher gekommen ist.

Die Beobachtung, daß auch die Enden des Diffusionsweges sich noch deutlich auf der Platte abbilden, widerspricht nicht der oben angestellten Betrachtung über die Wirksamkeit bestimmter H-Konzentrationen auf die Platte. Denn bei den Diffusionsversuchen werden die zur H_2O_2-Bildung

[1]) Vgl. dazu S. 301, Anmerkung.

ausgetretenen Wasserstoffatome durch andere ersetzt, die von Stellen höherer Konzentration schließlich aus dem gesättigten Bereich nachwandern, während bei den Minimumversuchen (S. 295) die Diffusionsvorgänge in *umgekehrter* Richtung von der Oberfläche fort ins Innere verlaufen, da der Draht nicht gesättigt ist, so daß austretender Wasserstoff nur langsam ergänzt werden kann.

Für die graphische Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Diffusion und seiner Temperaturabhängigkeit ist zu berücksichtigen, daß man das *erste Bild nicht* als Anfangszustand betrachten darf, denn die Strecke, über die der Wasserstoff während der ersten Expositionszeit wandert, bildet sich mit ab, so daß das erste Bild eine längere Strecke aufweist, als dem Anfangszustand entspricht. Der Anfangswert wird erhalten durch Verlängerung der gefundenen Kurven über die ersten Werte hinaus bis zur Nullachse. Die Messung der Strecken geschah stets an den Originalplatten, nur an diesen waren die Diffusionsgrenzen am Ende der Striche mit Sicherheit festzustellen.

So wurden Diffusionsstrecken bis zu 20 mm verfolgt, aber es zeigte sich, daß bei langen Diffusionswegen die letzten Werte sich weniger gut dem Kurvenzug einfügen. Die Abweichung tritt ein, wenn sich das Sinken der Konzentration in der Mitte des Drahtes bereits geltend macht. Nimmt man die Konzentration in der Mitte des Drahtes als konstant an, so ist wie bei der Wärmeleitung die zurückgelegte Wegstrecke S der Wurzel aus der Zeit Θ proportional. Aus den Messungen von Specht geht hervor, daß die Diffusion von Wasserstoff im Palladium bis 8 mm Wegstrecke das Diffusionsgesetz $\Theta = kS^2$ gut erfüllt, wenn etwa 4 cm des Drahtes beladen waren. Auf Grund dieser Gesetzmäßigkeit kann man aus den an der photographischen Platte bestimmten Wegstrecken den Anfangswert der Diffusion, d. h. das wirklich elektrolytisch beladene Stück des Drahtes ermitteln. Für den Anfangswert ist aus den Koordinaten der Parabelpunkte die Ordinate des Scheitelpunktes der Parabel zu berechnen, wenn dieser auf der Ordinatenachse liegt. Ist η die Ordinate des Scheitels, so bekommt die Scheitelgleichung $y^2 = 2px$ die Form

$$(y - \eta)^2 = 2px.$$

Wird für x die Zeit z und für y die in der Zeit z beobachtete Strecke s gesetzt, so kann man aus zwei solchen Wertepaaren η berechnen.

$$(s_1 - \eta)^2 = 2pz_1,$$
$$(s_2 - \eta)^2 = 2pz_2,$$
$$\eta = \frac{s_1\sqrt{z_2} - s_2\sqrt{z_1}}{\sqrt{z_2} - \sqrt{z_1}}.$$

Für die graphische Darstellung der Ergebnisse (Fig. 8) wurden die von der Mitte (der mit Wasserstoff beladenen Drahtstelle) aus zurückgelegten Strecken in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen mit dem Beginn am Nullpunkt, unter Benutzung der wie angegeben ermittelten Anfangswerte.

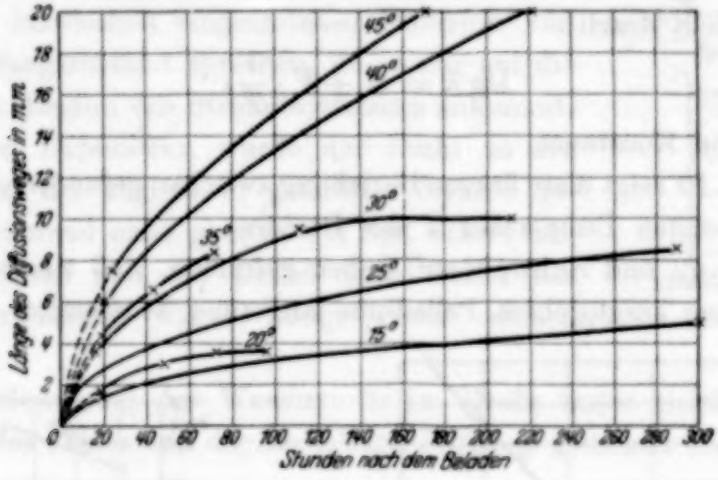


Fig. 8.

Aus der Beziehung $\Theta = kS^2$ wurden sodann die Proportionalitätsfaktoren k für die verschiedenen Temperaturen bestimmt und in der Fig. 9 dargestellt. Zum Vergleich wurden die von Specht berechneten Werte eingetragen. Man sieht, daß für die mittleren Temperaturen die Werte in demselben Gebiet liegen. Von etwa 35° ab sind die k-Werte etwas kleiner als die von Specht, d. h. die gemessenen Strecken etwas größer, jedenfalls weil bei den höheren Temperaturen die Platte empfindlicher für H_2O_2 ist und sich mehr von den äußersten Enden abbildet. Bei tieferen Temperaturen sind die k-Werte größer als die von Specht, d. h. dort sind die mit der photographischen Methode bestimmten Diffusionswege kleiner als die von Specht beobachteten, da der Wasserstoff, der in den letzten Stunden der Expositionszeit diffundiert, sich noch nicht auf der Platte hat abbilden können.

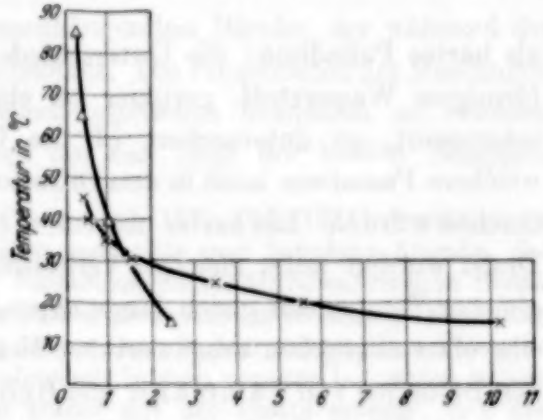


Fig. 9.

Bei der Untersuchung des Temperaturkoeffizienten der Diffusionsgeschwindigkeit fand Specht, daß für Palladiumwasserstoff dieselbe Beziehung gilt, wie sie Borelius und Lindblom[1]) für die Diffusion von Wasserstoff durch Eisenrohre gefunden hatten. Die Beziehung zwischen dem Proportionalitätsfaktor k und der absoluten Temperatur des Drahtes wird dargestellt durch

$$\log k = E + F \cdot \frac{1}{T}.$$

E und F sind Konstante.

Die Fig. 10 zeigt diese lineare Beziehung zwischen gefundenen k-Werten und der absoluten Temperatur T des Drahtes.

Tammann und Schneider[2]) haben gefunden, daß weiches, bei der Vorbehandlung ausgeglühtes Palladium langsamer Wasserstoff absorbiert

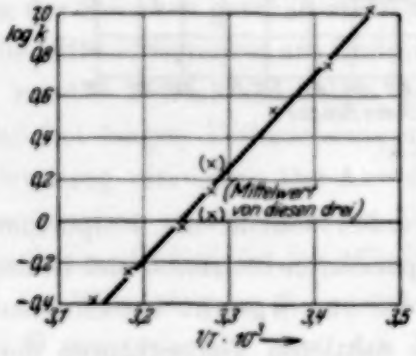


Fig. 10.

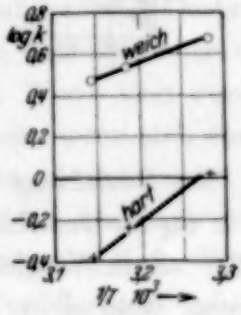


Fig. 11.

als hartes Palladium; die Unterschiede waren groß bei Beladung mit gasförmigem Wasserstoff, geringer bei elektrolytischer Beladung. Es schien interessant, zu untersuchen, ob die Unterschiede zwischen hartem und weichem Palladium auch in den Diffusionsgeschwindigkeiten sich bemerkbar machen würden. Ein harter und ein — nach Erhitzen auf Rotglut — weicher Draht wurden unter gleichen Verhältnissen gleich lange beladen, dann bei gleicher Temperatur gleich lange exponiert. Die an den erhaltenen Bildern wie oben angegeben ausgewerteten Meßergebnisse stehen im Einklang mit den Befunden von Tammann und Schneider: der größeren Absorptionsgeschwindigkeit des harten Palladiums entspricht eine größere Diffusionsgeschwindigkeit. Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeiten, ausgedrückt durch den Faktor k des Gesetzes $\Theta = kS^2$, ist dargestellt durch Fig. 11.

[1]) G. Borelius u. S. Lindblom, Ann. d. Phys. **82**, 201, 1927.
[2]) G. Tammann u. J. Schneider, ZS. f. anorg. Chem. **172**, 43, 1928.

IV. Die Wanderung des Wasserstoffs im elektrischen Felde.

Um die einseitige Wanderung des Wasserstoffs unter der Wirkung einer elektromotorischen Kraft auf der photographischen Platte zu verfolgen, wurde der Draht wie vorher beladen und der Anfangszustand mit der Platte festgelegt. In diesem Falle darf man trotz der inzwischen eingetretenen Diffusion von einem Anfangszustand sprechen, da es nur auf die Länge vor Beginn des Stromdurchgangs ankommt. Nach dem Exponieren wurde der Draht in der Anordnung der Fig. 12 in gekühltes Xylol[1]) gebracht, während einer gemessenen Zeit Strom hindurchgeschickt und der Draht dann wieder der Platte exponiert. Fig. 13 zeigt einen solchen Versuch.

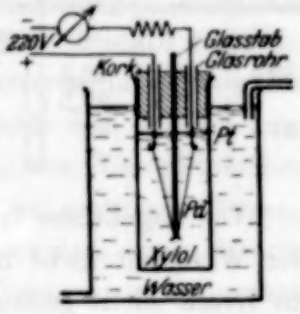


Fig. 12.

Die Bewegung des Wasserstoffs im Draht unter gleichzeitiger Einwirkung des Feldes und der stromlosen Diffusion geschieht wie die einseitig

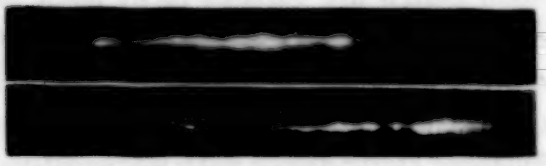


Fig. 13.

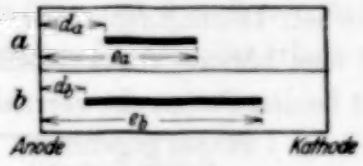


Fig. 14.

gerichtete Bewegung eines zusammenhängenden Blocks, der während der Bewegung sich nach beiden Seiten ausdehnt. Die Einzelheiten der Messungen sind aus zwei in der Tabelle 1 wiedergegebenen Beispielen zu ersehen. Das Diagramm Fig. 14 bezieht sich auf das erste der beiden Beispiele.

[1]) C. A. Knorr (ZS. f. phys. Chem. (A) **157**, 143, 1931) bestätigt die in den beiden vorhergehenden Arbeiten gemachte und benutzte Angabe, daß das Entweichen des Wasserstoffs aus Palladium durch Aufbewahrung in Benzol oder Xylol stark verzögert wird. Den Grund dafür sieht er in einer „Vergiftung" der Oberfläche durch Thiophen. Nun zeigen aber die hier mitgeteilten Versuche, daß der Draht selbst nach langem Aufenthalt in dem von uns benutzten nahezu thiophenfreien Xylol noch deutliche Bilder auf der Platte erzeugt, daß also genügend Wasserstoff austritt, um das zur Erzeugung des latenten Bildes nötige Wasserstoffsuperoxyd zu bilden. Aber auch Drähte, die in reichlich *thiophenhaltiges* Handelsbenzol getaucht waren, gaben nach kurzer Expositionszeit sogar stärkere Bilder als Drähte, die gleich lange in Luft aufbewahrt waren. Drähte endlich, die in völlig thiophen*freies* Benzol getaucht waren, gaben nur wenig stärkere Bilder als die in Handelsbenzol getauchten Drähte. — Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind jedenfalls nicht beeinflußt durch die Verwendung von Xylol als Kühlflüssigkeit.

Tabelle 1.

Versuch	d gemessen mm	e gemessen mm	Diffusion $\frac{L+R}{2}$ mm	Protonenwanderung $R-L$ mm	Zeit Std.	Volt/cm	Geschwindigkeit bei 1 Volt/cm cm/sec · 10^5	Mittelwert
30 a	4	16,5	$\frac{(4-2{,}5)+(27{,}5-16{,}5)}{2}$	$11-1{,}5$				
b	2,5	27,5	$=6{,}3$	$=9{,}5$	14	0,39	4,8	5,45
31 a	16	34						
b	15	41	4	6	7	0,39	6,1	

Die Ergebnisse entsprechen denen von Specht; ein *genauer* Vergleich der Werte ist nicht möglich, weil bei unseren Versuchen die Temperatur im Draht nicht genau zu ermitteln war. Specht berechnete sie aus der beobachteten Diffusion. *Hier* aber kommt zu der Diffusion während des eigentlichen *Versuchs* noch die Diffusion während der *Expositionszeit* (bei *anderer* Temperatur) hinzu. Daß die bei dieser Methode berechneten Werte scheinbar höher liegen als die von Specht[1]), ist daraus zu erklären, daß nach dem Stromdurchgang auf beiden Seiten der Strecke nicht mehr die gleichen Bedingungen zur Diffusion bestehen. Auf der negativen Seite ist eine höhere Wasserstoffkonzentration als auf der positiven Seite, also auf beiden Seiten ein verschiedenes Konzentrationsgefälle dem unbeladenen Teil des Drahtes gegenüber. Das schnellere Diffundieren nach der negativen Seite während der Exposition läßt die hier berechneten Werte etwas höher liegen als die von Specht. In der Tabelle 1 sind die Geschwindigkeiten bei 1 Volt pro Zentimeter in cm/sec 10^5 berechnet.

Parallelversuche zwischen gewöhnlichem harten und weichem Palladium, d. h. solchem, das wie früher geschildert vorbehandelt war, ließen erkennen (Tabelle 2), daß der Wasserstoff auch im Potentialgefälle in weichem Draht langsamer wandert als in hartem Draht:

Tabelle 2. Parallelversuch zwischen hart und weich.

		d mm	e mm	Diffusion	Protonenwanderung	Zeit Std.	Volt/cm	Geschwindigkeit bei 1 Volt/cm in cm/sec · 10^5
hart	32 a	36,5	66	4,5	17	30	0.12	**13,1**
	b	40,5	79					
weich	33 a	29,5	70,5	3,5	4	30	0,12	**3,1**
	b	28,0	76,0					

[1]) Der Art seiner Berechnung entsprechend sind die *Hälften* seiner Werte mit den hier gegebenen zu vergleichen.

Legierungen von Palladium und Silber absorbieren Wasserstoff bis zu 1200 Drahtvolumen. Ein Maximum des Absorptionsvermögens fand Nowak[1]) bei 20% Silbergehalt.

Aus den Widerstandsmessungen von Coehn und Jürgens (l. c. Fig. 12) geht hervor, daß der Wasserstoff aus Pd—Ag-Legierungen erheblich schneller entweicht als aus reinem Palladium. Es war deshalb fraglich, ob auch in den Legierungen die Bewegungen des Wasserstoffs — stromlos oder im Felde — mit Hilfe der photographischen Platte sich würden verfolgen lassen. Zunächst zeigte sich, daß zur Erreichung von Bildern gleicher Schwärzung die Legierungen erheblich länger, bis zu mehreren Tagen, exponiert werden mußten. Der Unterschied trat besonders nach Stromdurchgang zutage, wenn also der Draht erhöhter Temperatur ausgesetzt war. Unter Beachtung der dadurch gebotenen Versuchsbedingungen ließ sich die positive Ladung des Wasserstoffs mit Sicherheit nachweisen bis zu einem Silbergehalt des Palladiums von 20%, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Widerstandsmessung. Wie dort, so wurde auch hier ein Sinken der Wanderungsgeschwindigkeit mit steigendem Silbergehalt gefunden. Die Tabelle 3 gibt die Daten für Palladium mit 5 und mit 20% Silber. Oberhalb 20% Silber wurden keine deutlichen Bilder mehr erhalten.

Tabelle 3.

Legierung	Volt/cm	Geschwindigkeit bei 1 Volt/cm in cm/sec · 10^5
5% Ag	0,057	10,1
20% Ag	0,057	4,75

V. Wanderung des Wasserstoffs von H-beladenem zu unbeladenem Palladium über eine Kontaktstelle.

a) Qualitativer Nachweis mit der photographischen Platte. Die Elektrizitätsleitung zwischen zwei Metallstücken geschieht bereits, wenn sie sich nur mechanisch berühren, wobei sicherlich die Annäherung der Metallatome des einen Stückes an die des anderen nicht bis zu der Entfernung der Gitterpunkte des homogenen Metallstückes erfolgt. Ist nun bloße mechanische Berührung, wie sie für den Übertritt von *Elektronen* von einem zum anderen Metallstück ausreicht, auch ausreichend für den Übergang von *Protonen*? Wir untersuchen dazu:

a) Erfolgt *stromlose* Diffusion aus einem mit Wasserstoff beladenen Palladiumstück in unbeladenes Palladium bei bloßer Berührung?

[1]) L. Nowak, ZS. f. anorg. u. allg. Chem. **113**, 1, 1920.

b) Wird bei *Stromdurchgang* über eine solche Berührungsstelle hinweg Wasserstoff bevorzugt zum negativen Pol transportiert?

Für die Untersuchung erwies es sich als vorteilhaft, nicht zwei Drähte aneinander stoßen zu lassen, sondern ein beladenes Pd-Blech als „Wasserstoffquelle" zu benutzen, an das sich die Spitze eines Pd-Drahtes federnd anlegte. Das Vorhandensein von Kontakt wurde durch momentanen Stromschluß eines Akkumulators mit einem Taster festgestellt. Fig. 15 zeigt einen Draht, in den der Wasserstoff durch stromlose Diffusion aus einem Palladiumblech bei bloßer Berührung gewandert ist. Die Berührung geschah durch 48 Stunden bei 40° C. Danach wurde zur Prüfung die photographische Platte auf den etwa 5 cm langen Draht gelegt. Man erkennt, daß während der 48 Stunden bei 40° C der Wasserstoff etwa 1 cm weit in den Draht hineindiffundiert ist.

Die beim Ziehen sich herstellende Oberfläche läßt den Wasserstoff in den Draht nicht so sicher eintreten wie eine Schnittfläche. Das zeigt sich, wenn man einen Draht zu einem spitzen Winkel biegt und diesen mit dem Blech zur Berührung bringt, auf das zugleich die Schnittfläche eines Drahtes aufgesetzt ist. Es fand sich, daß die Schnittfläche in *sämtlichen* der zahlreich untersuchten Fälle den Wasserstoff in den Draht eintreten ließ und Bilder ergab nach Art von Fig. 15, daß aber an dem Winkel, also über die Außenfläche des Drahtes, auch bei Vorhandensein sicheren Kontaktes in den weitaus meisten Fällen kein Übertritt von Wasserstoff aus dem Blech in den Draht festzustellen war. Offenbar erschwert die Änderung, welche die Oberfläche beim Ziehen des Drahtes erfahren hat, dem Wasserstoff den Eintritt in das Metall[1]). Auch Temperaturerhöhung während der Berührung bringt den Unterschied zwischen dem Drahtinnern und der Außenfläche nicht zum Verschwinden. *Wohl aber findet immer Übertritt des Wasserstoffs vom beladenen Blech auch über die Außenfläche des Drahtes statt*, wenn das Blech mit dem positiven Pol, der Draht mit dem negativen Pol verbunden wurde. Das folgende Schema läßt die Ergebnisse überblicken. Die Horizontale deutet das Palladiumblech an, auf das der Drahtquerschnitt bzw. die Winkelspitze aufgesetzt ist.

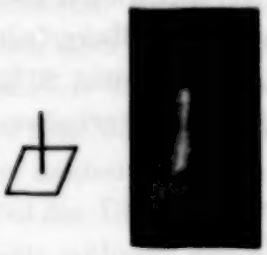


Fig. 15.

[1]) Daß an der Drahtoberfläche beim Vorgang des Ziehens Verunreinigungen sich anreichern, ist für Palladium von J. D. Hanawalt (Phys. Rev. **33**, 444, 1929) wahrscheinlich gemacht worden, und für Palladium-Silberlegierungen von F. Krüger u. G. Gehm, Ann. d. Phys. **16**, 190, 1933.

Stromlose Diffusion:

1. $\perp$ Bild,
2. $\underline{\vee}$ 15° C kein Bild (mit seltenen Ausnahmen),
3. $\underline{\vee}$ 80° C wie 2.

Bei Stromdurchgang:

4. $\underline{{}^{-}\vee^{+}}$ 0,25 Amp. kein Bild,
5. $\underline{{}^{-}\vee\vee^{+}}$ 0,25 „ Bild,
6. $\underline{{}^{-}\vee_{+}}$ 0,25 „ „

Die Zeiten der Berührung zwischen Palladiumblech und Draht wurden variiert von 2 bis zu 10 Tagen und ebenso auch die dann folgende Einwirkung des Drahtes auf die photographische Platte, ohne daß die Ergebnisse sich änderten. Versuch 4 gibt kein Bild, da hier der Wasserstoff nicht innerhalb der Feldlinien liegt.

Es ist möglich, auf der photographischen Platte den durch *stromlose* Diffusion über eine Kontaktstelle gegangenen Wasserstoff zu trennen von dem durch das *elektrische Feld* über die Kontaktstelle in den Draht geführten. Die dafür nächstliegende Anordnung $\underline{\perp\perp^{-}_{+}}$ (links stromlose Diffusion, rechts diese vermehrt um die elektrische Überführung) gibt qualitativ das erwartete Ergebnis. Eine quantitative Auswertung ist aber nicht möglich, da auch durch intensive Kühlung mit Xylol der Einfluß der Stromwärme rechts nicht auszuschalten ist. Bei der Schaltung $\underline{{}^{+}\perp\perp^{-}}$ ist die Stromwärme in beiden Drähten gleich. Das Bild des rechten Drahtes gibt dabei die *Summe* von Diffusion und elektrischer Überführung, das des linken die *Differenz* (Fig. 16).

Fig. 16.

Entsprechende Versuche wurden auch mit Drähten aus Palladium-Silberlegierungen in Berührung mit einem Vorratsblech für Wasserstoff aus reinem Palladium angestellt. *Ohne* Strom gelang es weder bei 20% Ag noch bei 5% Ag Wasserstoffaufnahme der Drähte bei bloßer Berührung nachzuweisen. Auch *mit* Strom war das unter Beibehaltung der anderen früheren Versuchsbedingungen nicht möglich. Erst als bei dem 5% Ag enthaltenden Draht die Feldstärke auf das Doppelte der früheren erhöht wurde, wanderte der Wasserstoff merklich in den Draht und ließ sich auf der photographischen Platte nachweisen.

b) Bestimmung der über eine Kontaktstelle überführten Anzahl Protonen durch Widerstandsmessungen. Die photographische Platte ermöglicht *quantitative* Aussagen nur über die *Geschwindigkeit* des Wasserstoffs im Palladium,

nicht aber über die bewegte *Menge*. Diese ist — wie das in der vorhergehenden Arbeit geschehen ist — durch Widerstandsmessungen festzustellen. Nun ist aber für die Erkenntnis des Mechanismus der Elektrizitätsleitung an einer Kontaktstelle gerade die übergehende *Menge* von Interesse. Das hier sich bietende, experimenteller Prüfung zugängliche Problem ist, ob das *Verhältnis*, in welchem Elektronen und Protonen im homogenen Metallstück sich in die Stromleitung teilen, beim Übergang über eine Kontaktstelle für gleiche Gesamtstromstärke erhalten bleibt[1]).

Einerseits ist denkbar, daß ein Kontakt, der für den Übertritt der leicht beweglichen Elektronen eben noch genügt, von Protonen mit ihrer großen Masse und geringeren Beweglichkeit nicht überbrückt werden kann, andererseits kommt in Betracht, daß an der Berührungsstelle über eine sehr kurze Strecke hohe Feldstärke herrscht, die die gerichtete Bewegung sowohl der Elektronen wie der Protonen stark beschleunigt.

Es ist demnach experimentell zu entscheiden, ob das in einem wasserstoffbeladenen Palladiumdraht gefundene — von der Temperatur des Drahtes abhängige — Verhältnis von Elektronen- und Protonenleitung sich ändert, wenn etwa der Draht an einer Stelle durchschnitten und durch bloße Berührung an der Schnittstelle wieder vereinigt wird, worauf für Wiederherstellung der ursprünglichen Stromstärke gesorgt wird.

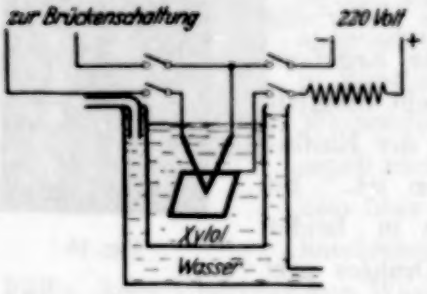


Fig. 17.

Die Versuchsanordnung ist nach dem Früheren aus Fig. 17 wohl ohne weiteres verständlich. Nach Unterbrechung des Stromes, der den Wasserstoff von dem damit gesättigten Palladiumblech zum V-förmig gebogenen Draht führt, wird die Widerstandszunahme des Drahtes bei Umschaltung auf die

[1]) Dieses Verhältnis ergibt sich für den an einer Stelle beladenen homogenen Draht nach den Messungen von Coehn und Jürgens, l. c. S. 186 aus der ermittelten Anzahl z der übergeführten Protonen, der Elementarladung e und der Zeit t zu $J_1 = z \cdot e/t$. An der genannten Stelle steht versehentlich ein anderer Ausdruck (vgl. die Richtigstellung in dem Referat Physik. Ber. **13**, 52, 1932).

Bei Temperaturerhöhung überwiegt die *Zunahme* der Protonenleitung die *Abnahme* der Elektronenleitung. Dementsprechend steigt bei erhöhter Stromstärke in demselben Draht, wie die Tabelle 1 zeigt, der von den Protonen übernommene Anteil an der Stromleitung. Dieser Anteil berechnet sich bei einer Gesamtstromstärke von z. B. 1,25 Amp. in einem 0,1 mm starken Draht nicht wie dort angegeben zu $0{,}37 \cdot 10^{-5}$ Amp., sondern aus

$$J_1 = z \cdot e\,t \text{ zu } 0{,}233 \cdot 10^{-5} \text{ Amp.}$$

Brückenanordnung gemessen. Um sicherzustellen, daß die Widerstandserhöhung allein durch Wasserstoffaufnahme entstanden ist, wird nach der Trennung des Drahtes vom Blech an dem Palladiumdraht als Anode in Schwefelsäure Sauerstoff entladen. Die dabei infolge des Wasserstoffverbrauchs eintretende Widerstandsverminderung konnte in der Anordnung der Fig. 17 bei jedesmaliger Ausschaltung des elektrolysierenden Stromes gemessen werden. Man elektrolysierte, bis der Widerstand den Ausgangswert erreicht hatte, der dann bei Fortsetzung der Elektrolyse einige Zeit konstant blieb. Längeres Elektrolysieren darüber hinaus führte zu Störungen: der Widerstand begann wieder anzusteigen, indem Spuren von Palladium in Lösung gingen. Sie wurden sowohl mit Kaliumjodid wie mit Quecksilbercyanid nachgewiesen; an dem kathodischen Platindraht schlug sich dann schwarzes Palladiummohr nieder.

Um die durch Einwanderung von Wasserstoff eintretenden Widerstandsänderungen von Temperatureinflüssen frei zu halten, ließ man den Strom durch einen zweiten, dem ersten gleichen Draht gehen, der aber nicht in Berührung mit wasserstoffhaltigem Palladium stand, also von Wasserstoff frei blieb. Das Verhältnis der beiden Widerstände wurde in der Brücke bestimmt.

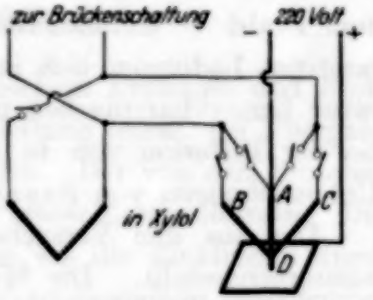


Fig. 18.

Eine mögliche Fehlerquelle bestand noch darin, daß an der Kontaktstelle Blech/Draht bei äußeren Erschütterungen kleine Funken entstehen konnten, wodurch die Oberfläche des Drahtes verletzt und die Widerstandsmessung beeinflußt werden konnte. Deshalb wurde die Kontaktstelle außerhalb des Bereiches der Widerstandsmessungen gelegt, indem auf die Mitte des Drahtes ein zweiter Draht ihn überkreuzend aufgeschweißt wurde, wobei man Sorge trug, daß die Drähte nicht außerhalb des Kreuzungspunktes breitgedrückt wurden. Das eine Ende des Drahtes wurde dann bis auf einige zehntel Millimeter abgeschnitten (Fig. 18). Diese Spitze D wurde auf das Blech gesetzt. Ihre etwaige Verletzung blieb belanglos für die Messung der Widerstände von ADB, ADC und BDC. Aus ihnen ergaben sich für die Widerstände AD, BD, CD die Gleichungen

$$AD = {}^1/_2\,(ADB + ADC - BDC),$$
$$BD = {}^1/_2\,(ADB - ADC + BDC),$$
$$CD = {}^1/_2\,(ADC - ADB + BDC).$$

Mit der Kenntnis von Länge und Querschnitt der Drähte konnte sodann auf Grund der Fischerschen Kurve (Coehn u. Jürgens, l. c., S. 180) die absolute Menge Wasserstoff für die einzelnen Zweige angegeben werden:

Negativer Draht AD	14,8 mm³ H
Stromloser Draht BD	9,7 mm³ H
Stromloser Draht CD	9,6 mm³ H
Überführte Menge also	34,1 mm³ H

In 253 Amperestunden wanderten 34,1 mm³ Wasserstoff vom Blech in den Draht. Bei D angelangt, wanderte der größere Teil im Potentialgefälle weiter, der andere Wasserstoff verteilte sich durch Diffusion in die Zweige BD und CD. In den Stromzweig wanderten also etwa 50% mehr Wasserstoff als in jeden der beiden anderen Zweige.

Berechnet man mit der Loschmidtschen Zahl aus dem Volumen die Anzahl Wasserstoffatome, so erhält man $154{,}9 \cdot 10^{16}$ Atome, die in 253 Amperestunden die Kontaktstelle passieren.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß bei der in diesem Kapitel benutzten Anordnung der Wasserstoff nur in *einer* Richtung — vom Blech zum Draht — diffundieren kann und daß diese spontane Bewegung der positiven Ladungen sich im Auftreten einer E. K. bei konstanter Temperatur bemerkbar machen muß. Es wäre das ein Analogon zu der E. K. bei der Diffusion von in Quecksilber gelösten Metallen. Vergleiche die Untersuchungen von Scarpa[1]) und von Schwarz[2]).

Die aus den Versuchen berechneten Werte sind in der Tabelle 4 zusammengestellt. Die Werte für die Anzahl der überführten Protonen wurden benutzt, um daraus den *von den Protonen übernommenen Teil des Stromes* zu berechnen:

$$J_1 = \frac{e \cdot z}{t}.$$

z ist die in t sec überführte Anzahl Protonen. In dem hier entwickelten Beispiel ($t = 337{,}5$ Std., $J = 0{,}75$ Amp.) ist

$$J_1 = \frac{1{,}6 \cdot 10^{-19} \cdot 154{,}9}{3600 \cdot 337{,}5} = 0{,}0204 \cdot 10^{-5} \text{ Amp.}$$

$$\frac{J_1}{J} = 0{,}027 \cdot 10^{-5}.$$

In der Tabelle sind diese Werte gegenübergestellt den Ergebnissen, die auf Grund der Tabelle von Jürgens für homogene Drähte berechnet

[1]) O. Scarpa, ZS. f. phys. Chem. **156**, 225, 1931.
[2]) K. Schwarz, ebenda **154**, 245, 1931.

wurden. Bei dem Vergleich dieser am homogenen Draht gefundenen Ergebnisse mit den hier an einer Kontaktstelle gefundenen Werten ist zu beachten, daß hier nur die Temperatur des *Xylolbades* bekannt ist, die Temperatur der Kontaktstelle selbst aber nicht bestimmt werden kann, während Jürgens die Temperatur des *Drahtes* nach Berechnungen von W. Specht abschätzen konnte. Insofern ist nur ein Vergleich der Größenordnung der Ergebnisse möglich. Da die Kontaktstelle von Xylol besser gekühlt wird als der homogene Draht, kommen für den Vergleich nur die von Jürgens für die *tieferen* Temperaturen (25°, 14°) angegebenen Werte in Frage, so daß sich also gegenüberstehen die Werte

Tabelle 4.

$\frac{J_1}{J}$ (homogener Draht)	$\frac{J_1}{J}$ (Kontaktstelle)
$0{,}696 \cdot 10^{-6}$	$0{,}45 \cdot 10^{-6}$
$0{,}50 \cdot 10^{-6}$	$0{,}19 \cdot 10^{-6}$
	$0{,}26 \cdot 10^{-6}$
	$0{,}27 \cdot 10^{-6}$
	$0{,}45 \cdot 10^{-6}$
	Mittel: $0{,}32 \cdot 10^{-6}$

Es bleibt demnach das Verhältnis, in welchem Protonen und Elektronen im homogenen Draht sich in die Stromleitung teilen, bei Übergang über eine Kontaktstelle im wesentlichen erhalten. Der von den Protonen übernommene Anteil beträgt in *beiden Fällen einige Zehnmillionstel*. Das bedeutet, daß die Protonen in derselben Weise wie die Elektronen durch das an der Kontaktstelle auftretende hohe Potentialgefälle beschleunigt werden, so daß durch den Querschnitt der Kontaktstelle in der Zeiteinheit ebensoviel Protonen wandern, wie durch einen Querschnitt des homogenen Drahtes bei gleicher Stromstärke.

VI. Andere Metalle.

Die Aufnahmefähigkeit anderer Metalle für Wasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur gering gegenüber derjenigen des Palladiums. Nach Sieverts[1]) nimmt Pt bei Zimmertemperatur keine meßbare Menge H_2 auf; erst bei 800° fand er für 100 g Pt eine Absorption von 0,01 mg H_2, für Fe bei derselben Temperatur 0,2 mg H_2, für Ni 0,7 m H_2. Nach M. v. Pirani[2]) absorbiert Ta 740 Volumina.

[1]) A. Sieverts, Ber. d. D. Chem. Ges. **45**, 1, 221, 1912.
[2]) M. v. Pirani, ZS. f. Elektrochem. **11**, 555, 1905.

Eine Untersuchung, ob der in diesen Metallen gelöste Wasserstoff sich als positiv geladen erweist, ist nach der Potentialmethode infolge der geringen Konzentration, insbesondere bei Metallen mit einer dem Wasserstoff nahen oder höheren Lösungstension nicht mit Sicherheit durchführbar. Die auf Palladium und Palladiumlegierungen angewendete Widerstandsmethode hatte bei uns in der Anwendung auf andere Metalle nicht zu einwandfreien Ergebnissen geführt. Es scheint aber Franzini[1]) am mit Wasserstoff beladenen Nickel und Eisen gelungen zu sein, die positive Ladung des gelösten Wasserstoffs nachzuweisen.

Es lag nahe, die im vorstehenden erwiesene Empfindlichkeit der photographischen Platte heranzuziehen, um auch in anderen Metallen die Bewegung gelösten Wasserstoffs in Abhängigkeit von der Feldrichtung zu untersuchen. Daß die Löslichkeit des Wasserstoffs in kompaktem Platin bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr gering sein kann, geht auch hervor aus der Brauchbarkeit des Knallgasvoltameters für sehr kleine Ströme. Die hier zu beobachtenden Vorsichtsmaßregeln betreffen nicht eine in Betracht kommende Wasserstoffaufnahme durch das Material der Kathode. Um zu entscheiden, ob wasserstoffbeladenes Pt ein Bild auf der Platte erzeugt, wurden Pt-Drähte mehrere Tage elektrolytisch beladen und über lange Zeiten, bis zu einer Woche, exponiert. Niemals entstand ein Bild auf der Platte. Schließlich wurden Drähte bei höheren Temperaturen bis zu 80° beladen. Auch wurden Platindrähte mit Platinmohr überzogen, da dieses höhere Aufnahmefähigkeit für Gase hat. Aber auch an diesen Drähten konnte Wasserstoff mit der Platte nicht nachgewiesen werden. Es ist wohl auch anzunehmen, daß Wasserstoffsuperoxyd zu schnell am Platin zerfallen würde, als daß es auf die Platte wirken könnte.

Tantal absorbiert Wasserstoff bis zu 0,3% seines Gewichtes. Beim Beladen des Tantals durch Elektrolyse entstehen Schwierigkeiten dadurch, daß der Draht bei der Wasserstoffaufnahme seine Struktur ändert und zerspringt, was auch schon von anderer Seite beobachtet worden ist. Da Oesterheld[2]) gefunden hatte, daß die Aufnahme von elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff unter 20° sehr langsam erfolgt, wurde das Tantal bei verschiedenen Temperaturen bis zu 88° beladen und dabei auch die Stromdichte variiert. Aber niemals erzeugte Tantal ein Bild auf der Platte.

Auch Chrom, das unter mannigfachen Bedingungen beladen wurde, führte zu keinem positiven Ergebnis.

---

[1]) T. Francini, Reale Instituto Lombardo Di Scienze e Lettere **64**, 709, 1931.

[2]) G. Oesterheld, ZS. f. Elektrochem. **19**, 585, 1913.

Von wasserzersetzenden Metallen, wie Zink, ist bekannt, daß sie an der Luft auf die photographische Platte wirken. Die zahlreichen Untersuchungen darüber haben zu dem Ergebnis geführt, daß die der Oberfläche anhaftende Feuchtigkeitsschicht von dem Metall zersetzt wird und der dabei entstehende Wasserstoff den Sauerstoff der Luft zu Wasserstoffsuperoxyd reduziert, das dann auf die Platte wirkt. Eine Wiederholung dieser Versuche mit Nickel, Blei, Aluminium gelang ohne weiteres; besonders wirksam waren an Blechen die frisch abgeschnittenen Ränder; Eisen gab nur sehr schwache Bilder.

Die wasserzersetzenden Metalle gaben, wenn sie als Kathode zur Wasserstoffentwicklung gedient hatten, etwas stärkere Bilder, vermutlich aber nur, weil schützende Oxyde von der Oberfläche entfernt worden waren, nicht weil Wasserstoff in das Innere des Metalls eingedrungen war. Jedenfalls hat sich an keinem anderen Metall als am Palladium eine sicher begrenzte Abbildung beladener Stellen und damit die Möglichkeit, die Bewegung des Wasserstoffs mit Hilfe der photographischen Platte zu verfolgen, nachweisen lassen.

VII. Zusammenfassung.

1. Ein Palladiumdraht, von dem eine Strecke elektrolytisch mit Wasserstoff beladen ist, erzeugt auf einer genäherten photographischen Platte ein entwickelbares, nur die beladene Stelle wiedergebendes Bild. Damit ist eine Methode gegeben, die Bewegungen des Wasserstoffs im Palladium auf der photographischen Platte zu beobachten.

2. Palladium, das bis zur Sättigung beladen ist, d. i. annähernd 1000 Eigenvolumen Wasserstoff aufgenommen hat, behält seine Wirksamkeit auf die Platte durch Monate. Enthält das Palladium *weniger* als 1000 Eigenvolumen Wasserstoff, so verliert es, weil der Wasserstoff von der Oberfläche in das Metallinnere diffundiert, bald seine Wirksamkeit. Die geringste Menge Wasserstoff, bei der an frisch beladenem Palladium mit Sicherheit noch eine Wirkung auf die Platte festgestellt werden kann, beträgt etwa *ein* Drahtvolumen.

3. Die stromlose Diffusion wird in Abhängigkeit von der Temperatur mit der photographischen Methode untersucht. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist, wie es früher von der Absorptionsgeschwindigkeit gefunden war, in hartem Palladium größer als in weichem.

4. Die photographische Platte gibt ein anschauliches Bild von der Wanderung des Wasserstoffs im elektrischen Felde zum negativen Pol,

wie bei reinem Palladium, so auch bei Palladium-Silberlegierungen bis zu 20% Silbergehalt.

5. Ist die Berührung eines *reinen* Palladiumdrahtes mit wasserstoffhaltigem Palladium ausreichend, um Stromübergang, also den Übertritt von Elektronen zu ermöglichen, so bietet die Übergangsstelle auch dem Durchtritt von Protonen in der den Elektronen entgegengesetzten Richtung keinen erhöhten Widerstand.

Mit Hilfe von Widerstandsmessungen läßt sich zeigen, daß der von den Protonen übernommene Anteil an der Stromleitung an einer Kontaktstelle von derselben Größenordnung ist wie im homogenen Draht.

6. Al, Fe, Ni und Pb geben schon im unbeladenen Zustand ein Bild auf der Platte. Beladen geben sie im allgemeinen etwas stärkere Bilder. Cr, Ta und Pt geben weder beladen noch unbeladen ein Bild. Pd ist das einzige der untersuchten Metalle, bei dem der Ort des Wasserstoffs durch ein gut abgegrenztes Bild auf der Platte mit Sicherheit nachgewiesen und die Bewegung des Wasserstoffs im Metall verfolgt werden kann.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die Gewährung von Mitteln zur Durchführung der Arbeit.

Göttingen, Photochemische Abteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität.

Zum Problem der Kristallfestigkeit.

Von **Adolf Smekal** in Halle (Saale).

(Eingegangen am 6. April 1933.)

Durch Trennung von Plastizität und Festigkeit wird es zum erstenmal möglich gemacht, den Einfluß einer beabsichtigten Vermehrung von Kristallbaufehlern (durch Einbau von Fremdatomen) auf die Kristallfestigkeit anzugeben. Im Sinne der bisherigen Auffassung des Verfassers sowie der Gittertheorie zeigt sich, *daß die verformungsfreie Festigkeit des Steinsalzkristalls mit zunehmender Störung abnimmt, die Plastizität dagegen gefördert wird.*

Beim Problem der Festigkeit der Kristalle kann man zwei Hauptfragen unterscheiden, die nach der Realität der aus der Gittertheorie berechneten hohen Idealgitterfestigkeit und die nach den Ursachen der niedrigen wirklichen Festigkeit.

1. Alle Bemühungen um eine *makroskopische* Realisierung der Idealgitterfestigkeit am *Ein*kristall müssen bisher als gescheitert angesehen werden. Bei den beiden bekannten, von Joffé angegebenen Versuchen[1]) sind Plastizitätsvorgänge grundsätzlich nicht auszuschließen; sie treten beim Festigkeitsversuch an abgelösten Salzkristallen so auffällig hervor, daß *gerade hier* eine quantitative Prüfung der makroskopischen *Plastizitätsgesetze* ausgeführt werden konnte[2]), was bis dahin nur an besonders plastischen Metallkristallen möglich war. Die Betätigung der Plastizitätseigenschaften bedeutet aber das Ende der Einkristallnatur und einen Übergang des Stoffes in ein immer weniger geordnetes Vielkristallaggregat. Das ist bei Anwendung genügend feiner Hilfsmittel (lichtelektrischer Effekt) bereits für Verformungsgrade sichergestellt[3]), bei denen selbst empfindlichen sonstigen Verfahren noch nicht einmal ein Nachweis plastischer Veränderungen an sich möglich ist.

Wenn an verformten Ein- oder Vielkristallen unter gewissen Bedingungen Zugfestigkeiten erhalten werden, die sich der Größenordnung der Idealgitterfestigkeit annähern, dann ist das also als Eigenschaft äußerst feinkörniger *Kristallaggregate* aufzufassen. Hier kann an der angenäherten *makroskopischen Realisierung der Idealgitterfestigkeit* kein Zweifel bestehen[4]).

---

[1]) A. Joffé, ZS. f. Phys. **22**, 286, 1924; **35**, 442, 1926.

[2]) G. F. Sperling, ebenda **74**, 344, 1932; K. H. Dommerich, ebenda **80**, 242, 1933.

[3]) Vgl. H. J. Schröder, ebenda **76**, 608, 1932.

[4]) Siehe etwa A. Smekal, Phys. ZS. **27**, 837, 1926; ZS. f. techn. Phys. **7**, 525, 1926.

Sie bedeutet eine unüberschreitbare obere Grenze für das makroskopische Festigkeitsverhalten von Vielkristallen, als sekundäre Folge der Idealgitterfestigkeit solcher Einkristallelemente, an denen eine zu weiterer Unterteilung führende Verformung nicht oder nicht mehr möglich ist. Diese Kristallelemente (Gitterblöcke) sind bei regulären Ionenkristallen, soweit bisher zu erschließen, stets von amikroskopischer Größenordnung —, wodurch der Erfolg der Gittertheorie naturgemäß in keiner Weise eine Einschränkung erfährt.

2. Worauf beruht nun die gewöhnliche niedrige Festigkeit großer Einkristalle? — Es dürfte, wie oben, meist noch zu wenig darauf geachtet worden sein, daß diese Frage überhaupt nur für *spröde* Kristalle sinnvoll ist. Hat man es mit einem plastischen Stoff zu tun, dann verbindet sich jeder Festigkeitsversuch unweigerlich mit einem Übergang des Kristallmaterials in den vielkristallinen Zustand und die gestellte Frage wird unzuständig. Man muß demnach spröde Stoffe, oder genauer gesagt, den spröden Zustand der Stoffe aufsuchen. Ob alle Stoffe in praktisch erreichbaren Temperaturen einen merklich spröden Zustand besitzen, muß angesichts des Nachweises erheblicher Plastizität von Einkristallen niedrigschmelzender Metallkristalle noch bei Heliumtemperaturen zweifelhaft erscheinen. Bei vielen Stoffen ist das aber erfahrungsgemäß durchaus möglich, wenngleich eine scharfe Grenze niemals vorhanden ist. Nur hier darf also ein Vergleich zwischen Idealgitterfestigkeit und tatsächlicher Einkristallfestigkeit gezogen werden.

Nach der trivialen Erfahrung, daß jede sichtbare Verletzung des Kristallgefüges eine Minderung seiner Festigkeit bewirkt, schien es möglich und notwendig, alle vorkommenden Arten von *Kristallbaufehlern* als *Ursachen der niedrigen Einkristallfestigkeit* anzusehen[1]), zumal derartige Kristallbaufehler, vor allem Fremdatome, in allen daraufhin geprüften Kristallen überreichlich nachweisbar waren. Eine anderweitige, geeignete Erklärungsgrundlage scheint bisher nicht bekannt geworden zu sein.

3. Gegen die vorstehende Auffassung ist immer wieder eingewendet worden[2]), daß es doch wohlbekannte Kristallbaufehler gibt, die einen

[1]) Daß hierbei oberflächlich gelegenen Baufehlern eine bevorzugte Rolle zukommen kann, ist wohlbekannt und neuerlich für Glimmer in einer eben erschienenen interessanten Arbeit von E. Orowan, ZS. f. Phys. **82**, 235, 1933, besonders eingehend belegt worden. Da dort nur Proben mit künstlich hergestellten (und dadurch beschädigten) Oberflächen untersucht werden konnten, sind Rückschlüsse auf die Mitwirkung innerer Kristallbaufehler aus diesen Versuchen nicht möglich (Anmerkung bei der Korrektur).

[2]) Zuletzt U. Dehlinger, Die Physik **1**, 7, 1933, vgl. S. 10; F. Zwicky, Phys. Rev. **43**, 765, 1933.

genau gegensätzlichen Einfluß auf die Kristallfestigkeit ausüben: der absichtliche Einbau von Fremdatomen bewirkt in allen bekannten Fällen eine „Verfestigung" des Kristallgebäudes. Eine nähere Betrachtung zeigt allerdings sofort, daß in allen derartigen Fällen ein Einfluß auf den *plastischen* Zustand des Kristallmaterials vorliegt, nicht aber auf das Festigkeitsverhalten eines spröden Einkristalls.

Die genannte Verwechslung liegt bei den plastischen Metallkristallen auf der Hand, von dem zu Vergleichen mit der Idealgitterfestigkeit allein geeigneten Steinsalz hat man allerdings vorübergehend gemeint, es im Zugversuch in Zimmertemperatur als einen spröden Körper ansehen zu müssen[1]). Wir haben nicht nur gezeigt, daß seine Plastizität noch in Zimmertemperatur sehr deutlich ist[2]), sondern auch, daß sie an allen Effekten sowohl der weitergehenden Reinigung des Kristallmaterials als auch des systematischen Einbaues von Fremdatomen wesentlich beteiligt ist[3]).

4. Durch Untersuchung des Temperaturgangs der Festigkeitseigenschaften des Steinsalzes[4]) hat sich gezeigt, daß dieser Stoff in seinem Festigkeitsverhalten bei Zimmertemperatur etwa den Metallkristallen bei Heliumtemperaturen vergleichbar ist und für den Zugversuch in Tieftemperaturen als spröder Kristall zu gelten hat. Es war demnach hier zum erstenmal Gelegenheit gegeben, den Einfluß einer absichtlichen Vermehrung der Kristallbaufehler auf die Einkristallfestigkeit durch Einbau zunehmender Fremdstoffmengen festzustellen. In der nachfolgenden Veröffentlichung des Herrn Burgsmüller wird an dem Beispiel des in Zimmertemperatur stark verfestigenden Einbaues von $SrCl_2$ in Steinsalz gezeigt, daß im spröden Zustand genau das Umgekehrte zutrifft: *je mehr Kristallbaufehler, desto geringer die Kristallfestigkeit.*

5. Im Gegensatz zu den bisher versuchten Voraussagen *besitzt der reinste Steinsalzkristall* im angegebenen Sinne *die größte Festigkeit und das geringste Verformungsvermögen.* Das scheint durchaus im Sinne der Theorie des idealen Kristallgitters zu liegen, nach der Plastizität, wenn überhaupt, so nur bei Schubspannungen von der Größenordnung der Idealgitterfestigkeit

---

[1]) A. Joffé, a. a. O.

[2]) A. Smekal, Phys. ZS. **31**, 229, 1930; F. Blank, ZS. f. Phys **61**, 727, 1930.

[3]) A. Edner, ZS. f. Phys. **73**, 623, 1932; H. Schönfeld, ebenda **75**, 442, 1932; W. Metag, ebenda **78**, 363, 1932.

[4]) W. Theile, ZS. f. Phys. **75**, 763, 1932; W. Burgsmüller, ebenda **80**, 299, 1933, sowie die hier nachfolgende Mitteilung; D. Mahnke, noch unveröffentlichte Versuche.

möglich sein dürfte[1]). In der Tat ist ja die wirkliche Plastizität, wie bereits oben für den Plastizitätsbeginn erwähnt, in amikroskopischen Dimensionen betrachtet, von Anfang an ein den einkristallinen Gitterbau zerstörender Vorgang. Der Einbau von Fremdatomen unterstützt dies vermutlich durch Vermehrung und gleichmäßigere räumliche Verteilung der Kristallbaufehler, sowie durch örtliche Beförderung der Selbstdiffusion des Kristallmaterials, die wohl als Grundvorgang der tatsächlichen Plastizitätserscheinungen anzusehen ist[2]).

Herrn Oberregierungsrat Dr. W. Meissner und dem Ausschuß für Gastarbeiten am Kältelaboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt danken wir herzlich für die Ermöglichung der Tiefsttemperaturversuche. Besonderen Dank schulden wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für vielfache Förderung.

Halle (Saale), Institut für theoretische Physik, April 1933.

---

[1]) Vgl. etwa A. Smekal, Kohäsion der Festkörper in Auerbach-Hort, Handb. d. phys. u. techn. Mechan. IV, 2, S. 1ff., Ziff. 25, 1931.

[2]) A. Smekal, Phys. ZS. **32**, 581, 1931; Metallwirtsch. **7**, 776, 1928; **10**, 831, 847, 1931. Dieser Auffassung scheint sich — in anderer Terminologie — nunmehr auch die Joffésche Schule anzuschließen, A. W. Stepanow, ZS. f. Phys. **81**, 560, 1933.

Einfluß von Fremdzusätzen auf die Tieftemperatur-Zugfestigkeit synthetischer Steinsalzkristalle.

Von **Wilhelm Burgsmüller** in Halle (Saale).

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. April 1933.)

Von der Zerreißfestigkeit reinster Steinsalzkristalle mit eingebautem $SrCl_2$ für Zug senkrecht zur Würfelebene war festgestellt, daß sie in Zimmertemperatur mit zunehmender Einbaumenge ansteigt. Bei — 190 und — 252° C wird dagegen *mit zunehmender Störung des Kristallbaues die Festigkeit herabgesetzt.*

In einer früheren Mitteilung ist gezeigt worden, daß die Zerreißfestigkeit reinster Steinsalzkristalle für Zug senkrecht zur Würfelebene von Zimmertemperatur bis zum Siedepunkt der flüssigen Luft herab ansteigt[1]). Diese Versuche werden im folgenden auf Wasserstofftemperatur ausgedehnt, in der nachfolgenden Mitteilung mit K. Steiner auch auf Heliumtemperatur.

Im Anschluß daran war es vor allem von Interesse, den Einfluß eingebauter Fremdstoffe und damit absichtlicher Störungen des Kristallbaues kennenzulernen. In Zimmertemperatur ist bereits für eine ganze Reihe von Zusatzstoffen festgestellt, daß die Zerreißfestigkeit mit zunehmender Einbaumenge ansteigt[2]). Für die im folgenden herausgegriffenen Versuche wurde der Einbau von $SrCl_2$ ausgewählt, das bei Zimmertemperatur schon in sehr kleinen Mengen einen bedeutenden Festigkeitsanstieg bewirkt.

Wie in der früheren Mitteilung wurde das Kristallmaterial aus reinstem de Haen-NaCl mit Analysenschein der Fabrikationsnummer 196 hergestellt, ferner als Zusatz reinstes de Haen-$SrCl_2$ benutzt. Die Stäbchen entstammten wieder der Grundkristallschicht, besaßen Querschnitte zwischen 4,5 und 9 mm^2 und wurden mit einer Belastungsgeschwindigkeit von etwa 5 $g/mm^2 \cdot sec$ stetig belastet.

Die Mehrzahl der Versuche wurde mit der früheren Zerreißapparatur ausgeführt, die Versuche in flüssigem Wasserstoff sowie Vergleichsversuche in flüssiger Luft und bei Zimmertemperatur erfolgten im Kältelaboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg mit einer daselbst schon früher benutzten evakuierbaren Zerreißvorrichtung (Fig. 1). Diese Anordnung ist von Meissner, Polanyi und Schmid[3]) eingehend

---

[1]) W. Burgsmüller, ZS. f. Phys. **80**, 199, 1933.

[2]) A. Edner, ebenda **73**, 623, 1932; H. Schönfeld, ebenda **75**, 442, 1932; W. Metag, ebenda **78**, 363, 1932; J. Köhler, ebenda **78**, 375, 1932.

[3]) W. Meissner, M. Polanyi und E. Schmid, ebenda **66**, 483ff., 1930.

beschrieben. Für die Bestimmung der Zerreißfestigkeit wurde die Feder G durch die Schraube H mit Motor und Schneckengetriebe langsam soweit angespannt, daß der Steinsalzkristall E zerriß, was an einem Knacken deutlich zu hören war. Aus der Drehung der Schraube, die an dem Teilkreis T abgelesen wurde, und einer Eichkurve der Feder konnte die Federspannung beim Zerreißen entnommen werden. Das Rohr N_3 war im allgemeinen unten offen, so daß die Probestäbchen direkt in die umgebende Flüssigkeit eintauchten.

Die mit den beiden Versuchsanordnungen erhaltenen Ergebnisse stimmten gut miteinander überein und sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zu einheitlichen Mittelwerten zusammengefaßt. Fig. 2 zeigt die Abhängigkeit der Zerreißfestigkeit von der Temperatur für die geprüften Zusatzmengen.

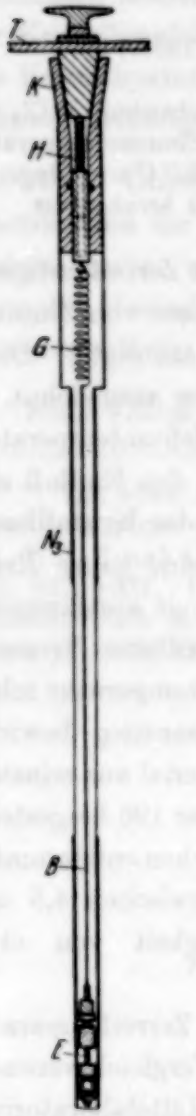


Fig. 1. Zerreißanordnung für Tieftemperaturversuche.

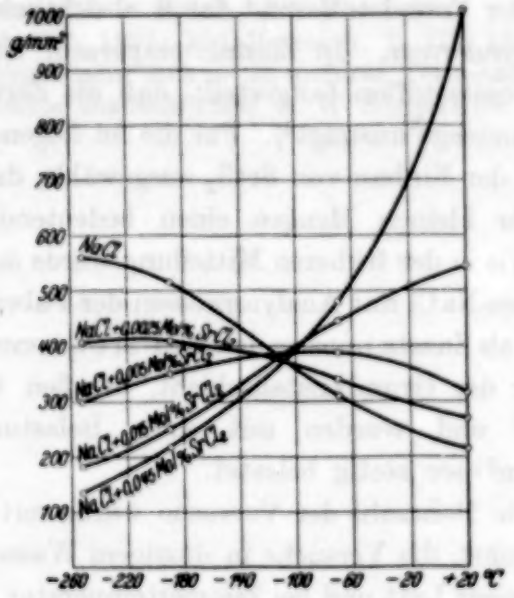


Fig. 2. Einfluß von $SrCl_2$-Zusätzen auf die Temperaturabhängigkeit der Zerreißfestigkeit synthetischer Steinsalzkristalle.

Die in Zimmertemperatur erhaltenen Werte stimmen bei Berücksichtigung der Verschiedenheit des Ausgangsmaterials mit den von Schönfeld gefundenen gut überein[1]).

[1]) H. Schönfeld, a. a. O. Fig. 15 und 16.

Tabelle 1.

Temperaturgang der Zerreißfestigkeit synthetischer Steinsalzkristalle mit eingebautem $SrCl_2$ für Zug senkrecht zur Würfelspaltebene.

( ) Anzahl der Versuchswerte.

$SrCl_2$ Schmelzzusatz Mol-%	Zugfestigkeit			
	20° C g/mm²	− 70° C g/mm²	− 190° C g/mm²	− 252° C g/mm²
0,0000	213 ± 10 (39)	310 ± 9 (25)	514 ± 11 (36)	561 ± 36 (16)
0,0025	270 ± 20 (10)	340 ± 29 (14)	411 ± 27 (12)	407 ± 28 (8)
0,0050	317 ± 26 (16)	366 ± 27 (13)	349 ± 30 (14)	297 ± 22 (7)
0,0150	544 ± 30 (14)	443 ± 36 (18)	250 ± 28 (12)	179 ± 21 (12)
0,0450	1011 ± 69 (12)	482 ± 25 (13)	214 ± 21 (10)	135 ± 17 (8)

Im Gegensatz zum zusatzfreien Kristall, bei dem sich der früher gefundene Anstieg der Zerreißfestigkeit bei abnehmender Temperatur bis — 252° C fortsetzt, zeigen die Kristalle mit zunehmender Fremdstoffmenge eine Verlangsamung des Anstieges, an dessen Stelle bei höheren Konzentrationen schließlich eine steile Abnahme der Zerreißfestigkeit mit der Temperatur tritt. Die Aufeinanderfolge der Festigkeitswerte mit zunehmender Fremdstoffkonzentration erfährt eine völlige Umkehrung; bei — 190 und — 252° C wird die Festigkeit desto niedriger, je größer die Zahl der Fremdatome ist. *In tiefer Temperatur besitzt demnach der reinste Kristall die höchste Festigkeit.*

Um einen etwaigen Einfluß der Kühlflüssigkeit auf die Versuchsergebnisse kennenzulernen, sind einige Zerreißversuche bei — 252° C in Heliumatmosphäre ausgeführt worden, die jedoch keine Unterschiede gegen die Versuche in flüssigem Wasserstoff ergaben. Für diese Versuche wurden die unteren Öffnungen des Rohres N_3 (Fig. 1) geschlossen, so daß dieses von außen mit Heliumgas gefüllt werden konnte. Da das Rohr N_3 etwa 10 cm tief in flüssigen Wasserstoff eintauchte, nahm der Steinsalzkristall trotzdem nahezu die Temperatur des flüssigen Wasserstoffs an.

Wie bei den früheren Versuchen an reinen Kristallen traten auch bei den Kristallen mit Fremdzusatz in tiefen Temperaturen neben Würfelebenen Teile von Rhombendodekaederebenen als Reißflächen auf. Spuren merklicher Plastizität wurden bei — 252° C im Zugversuch nicht beobachtet.

Die vorliegende Arbeit wurde von Herrn Prof. A. Smekal angeregt, dem ich für dauernde Förderung zu großem Dank verpflichtet bin. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für Mittel und

Leihgabe von Apparaten, dem Ammoniakwerk Merseburg (Leuna-Werke), insbesondere Herrn Dr. von Staden, für kostenlose Überlassung der benötigten Mengen flüssiger Luft. Besonderen Dank schulden wir dem Ausschuß für Gastarbeiten am Kältelaboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, und der Notgemeinschaft für die Ermöglichung der Versuche in flüssigem Wasserstoff. Es wurden für diese Versuche etwa 15 Liter flüssiger Wasserstoff hergestellt. Für die gewährte Gastfreundschaft und Unterstützung danke ich Herrn Oberregierungsrat Dr. W. Meissner, dem Leiter des Kältelaboratoriums, und Herrn Dr. K. Steiner auch an dieser Stelle vielmals.

Halle (Saale), Institut für theoretische Physik, 3. April 1933.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt und dem Institut für theoretische Physik der Universität Halle a. d. S.)

Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium XXI.

Zerreißfestigkeit von Steinsalz bei 4,2° abs.

Von **K. Steiner** in Berlin-Charlottenburg und **W. Burgsmüller** in Halle a. S.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. Mai 1933.)

Wie ein in flüssigem Helium angestellter Zerreißversuch zeigt, ist zu erwarten, daß die Festigkeit des Steinsalzes beim absoluten Nullpunkt ungefähr gleich der Zerreißfestigkeit in flüssigem Wasserstoff ist.

In einer früheren Veröffentlichung hat Burgsmüller[1]) gezeigt, daß die Festigkeit reinster Steinsalzkristalle mit sinkender Temperatur bis — 190° wieder zunimmt. Bei der Ausdehnung dieser Messungen auf die Temperatur des flüssigen Wasserstoffs (20,4° abs.) im Kältelaboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt[2]) ergab sich ein weiterer Anstieg der Festigkeit. Fig. 1 gibt diesen Temperaturgang der Zerreißfestigkeit wieder.

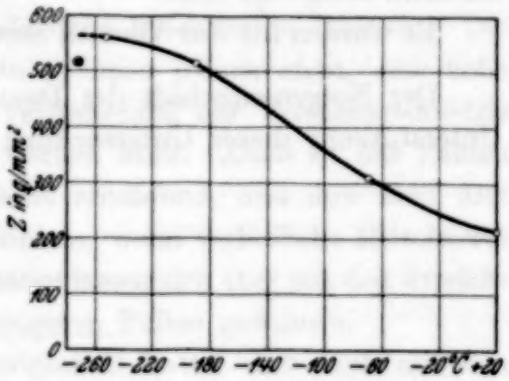


Fig. 1.

Es war nun von Interesse, diese Versuche auch bei der Temperatur des flüssigen Heliums durchzuführen, um über die Größenordnung der Festigkeit des Steinsalzes am absoluten Nullpunkt noch genauere Auskunft zu erhalten.

Die hierzu verwendete Apparatur war dieselbe, die Burgsmüller bei den in der vorangehenden Veröffentlichung beschriebenen Versuchen bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs im Kältelaboratorium verwendet hatte. Sie ist von Meissner, Polanyi und Schmid[3]) eingehend beschrieben.

Das für den Versuch bei der Temperatur des flüssigen Heliums benutzte Steinsalzstäbchen war ebenfalls aus der Grundkristallschicht eines aus

---

[1]) W. Burgsmüller, ZS. f. Phys. **80**, 299, 1933.
[2]) W. Burgsmüller, ebenda **83**, 317, 1933.
[3]) W. Meissner, M. Polanyi u. E. Schmid, ebenda **66**, 483, 1930.

reinstem de Haen-NaCl mit Analysenschein der Fabrikationsnummer 196 hergestellten Schmelzflußkristalls gespalten und hatte einen Querschnitt von 5,9 mm^2. Die Belastung erfolgte senkrecht zur Würfelebene. Der die Belastungsfeder anspannende Motor erzeugte eine Belastungsgeschwindigkeit von etwa 5 g/mm^2 sec. Der im flüssigen Helium bei 1,2° abs. befindliche Kristall riß bei einer Spannung von 514 g/mm^2 in einer glatten Würfelfläche. Die Lage dieses Punktes ist zum Vergleich mit dem sonstigen Verlauf der Temperatur-Festigkeitskurve des hier benutzten „reinsten" synthetischen Steinsalzes in Fig. 1 eingetragen.

Die Mehrzahl der in flüssigem Wasserstoff bestimmten Zerreißwerte ist zwischen 500 und 620 g/mm^2 gelegen. Demnach liegt der in flüssigem Helium erhaltene Wert innerhalb dieses Streubereiches. Wie auch aus dem Kurvenverlauf bis — 252° C zu entnehmen ist, kann dies als Bestätigung dafür aufgefaßt werden, daß bis zum absoluten Nullpunkt keine wesentliche Festigkeitszunahme mehr stattfinden wird. Die Größenordnung der Zerreißfestigkeit des untersuchten Steinsalzes beim absoluten Nullpunkt dürfte demnach durch die Zerreißversuche in flüssigem Wasserstoff bereits hinreichend festgelegt sein.

Es wurden für den Versuch etwa 1,5 Liter flüssiges Helium hergestellt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sagen wir für die Unterstützung dieser Untersuchung den ergebensten Dank.

Protonenemission von Aluminium, angeregt durch α-Strahlen von Radium C und Thor C.

Von **O. Haxel** in Tübingen.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 15. April 1933.)

Unter Benutzung eines Zählrohres, das nur auf α- bzw. *H*-Strahlen ansprach (§ 3), wurde die Protonenemission von Aluminium untersucht, wobei statt des sonst verwendeten Poloniums Radium C und Thor C als Strahlenquellen dienten. Die zur Verfügung stehenden α-Strahlenpräparate, speziell das Thor C-Präparat, waren relativ schwach. Trotz der dadurch bedingten geringen Protonenzahl pro Minute konnte eine befriedigende Meßgenauigkeit erzielt werden, weil die Apparatur automatisch arbeitete und Dauerregistrierungen zuließ. Die Meßergebnisse, die in § 9 zusammengestellt sind, geben Aufschluß über die Reichweite der Protonen in Abhängigkeit von der Reichweite der α-Strahlen.

§ 1. Einleitung. Die Protonenemission leichter Elemente unter der Einwirkung von α-Strahlen wurde von Rutherford[1]) entdeckt und erstmalig von ihm, gemeinsam mit Chadwick[2]) näher untersucht. Sie fanden dabei, daß bei Aluminium trotz Verwendung einer einheitlichen α-Strahlenenergie die emittierten Protonen verschiedene Reichweiten besitzen. Die geringe Ausbeute an Protonen erlaubte es ihnen jedoch nicht, eine hohe Meßgenauigkeit zu erzielen, da jede Verbesserung der Versuchsgeometrie mit einem Intensitätsverlust erkauft werden muß. Auch ist das Zählen der Szintillationen von Protonen äußerst ermüdend, und ihre Zahl darf nicht wesentlich unter 10 pro Minute sinken, wenn verläßliche Mittelwerte erhalten werden sollen. Solche Intensitäten lassen sich aber mit den erreichbaren Präparatstärken nur in den wenigsten Fällen gewinnen.

Nachdem E. A. W. Schmidt[3]) festgestellt hatte, daß auch mit den α-Strahlen des Poloniums die Protonenemission angeregt werden kann, wurde die mühsame Szintillationsmethode durch elektrische Zählmethoden verdrängt. Mit diesen Methoden war die Möglichkeit geboten, exaktere Meßreihen durchzuführen. Zunächst erzielten Bothe und Fränz[4]) einen wesentlichen Fortschritt, indem sie zeigten, daß die Protonen des Bors in Gruppen von verschiedener Reichweite emittiert werden. Sie benutzten

---

[1]) E. Rutherford, Phil. Mag. **37**, 538, 571, 581, 1919; E. Rutherford u. J. Chadwick, Phil. Mag. **42**, 809, 1921.

[2]) E. Rutherford u. J. Chadwick, Proc. Cambridge Phil. Soc. **25**, 186, 1929.

[3]) E. A. W. Schmidt, Wiener Ber. **134** [2a], 385, 1925.

[4]) W. Bothe u. H. Fränz, ZS. f. Phys. **43**, 456, 1927; **49**, 1, 1928.

für ihre Untersuchungen einen Geigerschen Spitzenzähler. Entsprechende Versuche von Pose[1]), der das Duantenelektrometer nach Hoffmann benutzte, führten zu dem Ergebnis, daß auch bei Aluminium mehrere Gruppen zu beobachten sind; diese werden von ihm teilweise als Resonanzeffekt gedeutet; danach kann ein α-Teilchen nur dann in den Kern eindringen und ein Proton auslösen, wenn seine Energie in der Nähe der Energie eines Kernniveaus liegt. Chadwick, Constable und Pollard[2]) zeigten ebenfalls, daß die Protonen des Aluminiums in Gruppen emittiert werden, jedoch ist nach ihnen der Resonanzvorgang komplizierter, als Pose es annahm. Steudel[3]), sowie auch M. de Broglie und Leprince-Ringuet[4]) geben an, daß sie den Poseschen Resonanzeffekt nicht finden konnten.

Alle elektrischen Zählungen, soweit sie bisher erwähnt wurden, sind mit Polonium als Strahlenquelle ausgeführt. Polonium eignet sich als reiner α-Strahler für solche Messungen besonders gut. Es hat jedoch den Nachteil, daß die Reichweite seiner α-Strahlen relativ gering ist. Da die untere Grenze der Reichweite, bei der nach Chadwick und Constable[5]) noch Zertrümmerung nachzuweisen ist, 2,4 cm beträgt, kann die α-Strahlenenergie nur in dem Bereich von 2,4 bis 3,9 cm variiert werden. Will man α-Strahlen höherer Energie verwenden, so stehen hierfür Radium C (7 cm) und Thor C (8,6 cm) zur Verfügung. Man muß dann allerdings mit in Kauf nehmen, daß diese Elemente auch β- und γ-Strahlen emittieren. Den ersten erfolgreichen Versuch, die experimentellen Schwierigkeiten, die die β- und γ-Strahlung mit sich bringt, zu überwinden, hat Fränz[6]) bei seinen Messungen am Bor unternommen. Er benutzte einen Proportionalzähler[7]) in Verbindung mit einem Verstärker und einem Oszillographen hoher Eigenfrequenz.

Zu den im folgenden beschriebenen Messungen wurde ebenfalls eine elektrische Registriermethode benutzt, die Protonen in Gegenwart von β- und γ-Strahlen nachzuweisen gestattet. Es wurde damit die Protonenemission von Aluminium durch α-Strahlen von Radium C und Thor C untersucht. Das Ziel der Messungen war, die Abhängigkeit der Protonen-

[1]) H. Pose, Phys. ZS. **30**, 780, 1929; **31**, 943, 1930; ZS. f. Phys. **64**, 1, 1930; **67**, 194, 1931.

[2]) J. Chadwick, J. E. R. Constable u. E. C. Pollard, Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 463, 1931; J. Chadwick u. J. E. R. Constable, ebenda **135**, 48, 1932.

[3]) E. Steudel, ZS. f. Phys. **77**, 139, 1932.

[4]) M. de Broglie u. L. Leprince-Ringuet, C. R. **193**, 132, 1931.

[5]) l. c.

[6]) H. Fränz, ZS. f. Phys. **63**, 370, 1930.

[7]) H. Geiger u. O. Klemperer, ebenda **49**, 753, 1928.

reichweite von der Reichweite der primären α-Strahlen festzustellen. Aluminium wurde deshalb gewählt, weil über dieses Element schon ausführliche Arbeiten mit α-Strahlen von Polonium vorliegen. Zum Nachweis der Protonen wurde ein neuartiger Zähler benutzt, dessen Stromstöße in einen Verstärker geleitet wurden, der ein elektromagnetisch arbeitendes Addierwerk betrieb (§ 3).

§ 2. Beschreibung der Versuchsanordnung. Die radioaktive Strahlenquelle P (Fig. 1) bestand bei den meisten Versuchen aus einem kleinen Glaskügelchen, das mit etwa 10 Millicurie Emanation gefüllt war und das infolgedessen die drei Strahlengruppen der Emanation, des Radium A, und des Radium C emittierte. Diese trafen die als Kegelmantel ausgebildete Aluminiumfolie Al von 0,5 cm Luftäquivalent. Die von der Aluminiumfolie unter dem Bombardement der α-Strahlen emittierten Protonen konnten durch das Fenster F in den unten näher beschriebenen Zähler Z eintreten. Ein großer Teil der β- und γ-Strahlen wurde durch den Bleikegel Pb abgeschirmt. Dies war wichtig, da besonders die weichen aus dem Präparat stammenden β-Strahlen am meisten störten. Präparat und Folie befanden sich in einem evakuierbaren Raum, der durch eine Glimmerfolie von 6,5 cm Luftäquivalent verschlossen war. Absorptionsfolien A wurden bei F in den Weg der Protonen geschaltet. Diese Art der Präparat- und Folienanordnung wurde im wesentlichen schon von Fränz[1]) bei seinen Versuchen benutzt. Für alle Versuche hatte der Aluminiumkegel einen oberen Durchmesser von 12 mm und einen unteren Durchmesser von 20 mm, seine Höhe betrug 9 mm. Das Präparat war so angebracht, daß Protonen von 90 bis 150° gegen die α-Strahlrichtung in den Zähler eintreten konnten. Der Abstand von der Aluminiumfolie bis zur Zähleröffnung betrug mindestens 3,5 cm, so daß alle Protonen die Absorptionsfolie nahezu senkrecht durchsetzten. Die Reichweite der α-Strahlen wurde entweder durch eine zylindrisch

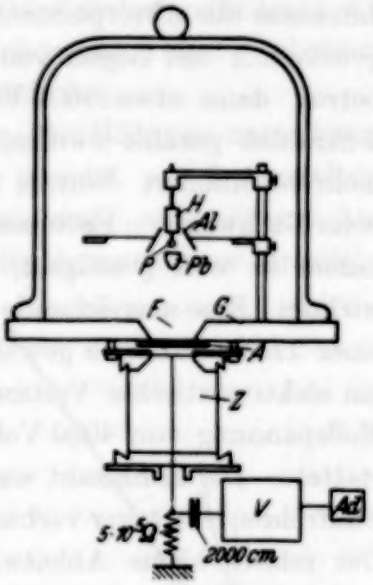


Fig. 1. Versuchsanordnung. P = α-Strahlenpräparat. H = Halter für das Präparat. Al = Aluminiumfolie. Pb = Bleikegel. F = Fenster. G = Grundplatte. A = Absorptionsfolie. Z = Zähler. V = Verstärker. Ad = Addierwerk.

[1]) H. Fränz, l. c.

gebogene Glimmerfolie herabgesetzt oder durch Einlassen von Sauerstoff in den sonst evakuierten Raum.

§ 3. Beschreibung des Zählers. Der hier benutzte Zähler war von den Herren Geiger und Zahn[1]) ausgearbeitet und mir zur Verfügung gestellt worden. Der Zähler besteht aus einem zylindrischen Rohr mit einem axial gespannten Draht von 0,2 mm Durchmesser. Der Draht wurde in der unteren Hartgummischeibe gehalten und reichte bis dicht an das Glimmerfenster *F*. Das Glimmerfenster selbst hatte einen Durchmesser von 1,5 cm und ein Luftäquivalent von 8,4 cm, um eine etwa vorhandene radioaktive Infektion der Absorptionsfolien unwirksam zu machen. Der Zähler wurde gewöhnlich mit Argon von Atmosphärendruck gefüllt. Die Zählspannung betrug dann etwa 4000 Volt. Der Spannungsbereich, innerhalb dessen α-Strahlen gezählt wurden, war bei diesem Druck relativ groß und betrug mehrere hundert Volt. Selbstverständlich waren die Schwierigkeiten beim Nachweis von Protonen erheblich größer. Es wurde daher die Spannung immer so weit gesteigert, daß die β-Strahlen eben nicht mehr störend wirkten. Eine ausreichende Spannungskonstanz war durch die Verwendung einer Trockenbatterie gewährleistet; außerdem wurde die Spannung durch ein elektrostatisches Voltmeter nach Lohfert[2]) kontrolliert, das bei einer Meßspannung von 4000 Volt noch Änderungen von 10 Volt abzulesen gestattete. Der Zähldraht war über einen Kondensator (2000 cm) mit einem Fünfröhrenverstärker verbunden, der das mechanische Addierwerk betätigte. Der relativ kleine Ableitwiderstand (10^5 Ohm) gibt der Anordnung das große Auflösungsvermögen, das für die Unterscheidung von Protonen und β-Teilchen von Wichtigkeit ist. Der hier beschriebene Zähler bietet nicht nur die Möglichkeit, Protonen in Gegenwart von β- und γ-Strahlen nachzuweisen, sondern er hat noch den Vorteil, daß die Stoßionisation durch die ganze Länge des Zählers hindurch erfolgt[3]). Dies erlaubt die Benutzung einer großen Zähleröffnung und auch die Auszählung eines stark divergenten Bündels. Beide Punkte sind aus Intensitätsgründen bei Versuchen über Kernumwandlung von größter Bedeutung.

Betrachtet man den Anodenstrom der letzten Röhre mit einem Oszillographen, so zeigt sich, daß auch bei Abwesenheit von Protonen der Faden

---

[1]) H. Zahn u. H. Geiger, siehe Handb. d. Phys. XXII [2], S. 163, 2. Aufl.

[2]) H. Lohfert, Tübinger Dissertation 1933.

[3]) Systematische Untersuchungen haben gezeigt, daß sich die Protonen in Gegenwart von β- und γ-Strahlen um so leichter nachweisen lassen, je höher der Druck im Zähler ist. Dies ist durchaus nicht selbstverständlich, da durch die Erhöhung des Druckes ja auch die durch die β-Strahlung erzeugte Ionenzahl vermehrt wird.

des Oszillographen nicht vollkommen ruhig ist, er pendelt vielmehr entsprechend den statistischen Schwankungen der β-Strahlung des Präparats um die Ruhelage. Aus dieser Unruhe heben sich die Ausschläge der Protonen je nach ihrem Ionisierungsvermögen mehr oder weniger stark heraus. Das mechanische Addierwerk wurde so eingestellt, daß nur solche Ausschläge registriert werden, die erheblich größer sind als die β-Strahlenunruhe, da man sonst Gefahr läuft, β-Strahlen mitzuregistrieren. Es muß daher mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß die schnellsten Protonen nicht alle mitregistriert wurden. Eine genaue Feststellung des Wirkungsgrades des Zählers für die schnellsten Protonen stieß auf Schwierigkeiten. Es dürfen daher die im folgenden angegebenen Teilchenzahlen bzw. Ausbeuten nur als relative Zahlen aufgefaßt werden (s. auch § 4).

§ 4. Vorversuche mit H-Strahlen aus Paraffin. Mit Hilfe von natürlichen H-Teilchen aus Paraffin wurde die Apparatur geeicht, um festzustellen, wie tief ein H-Teilchen in den Zähler eindringen muß, um ihn zum Ansprechen zu bringen. Fig. 2 zeigt das Ende der Reichweitenkurve für solche natürlichen H-Teilchen aus Paraffin von 1 cm Luftäquivalent, ausgelöst durch α-Strahlen von Thor C′ bei voller Reichweite. Die H-Teilchen wurden in Aluminiumfolien absorbiert, deren Luftäquivalent durch Wägung bestimmt wurde, wobei 1,62 mg Aluminium pro Quadratzentimeter 1 cm Luft entsprach. Auf der Ordinate sind die Teilchenzahlen pro Minute und auf der Abszisse die Dicke der durchsetzten Absorptionsfolien in Luftäquivalenten aufgetragen. Im ganzen wurden für diese Kurve 1500 Teilchen gezählt. Das letzte Stück der Kurve ist nochmals in zehnfacher Überhöhung gezeichnet. Der mit einem vertikalen Strich versehene Punkt bei 24 cm wurde als Reichweitenende angenommen. Dieser Punkt entspricht nach den Messungen von Chadwick[1]) 40,5 cm. In der Fig. 2 ist deshalb eine zweite Abszissenskale derart eingezeichnet, daß das Reichweitenende bei 40,5 cm liegt. Da in der Festlegung des

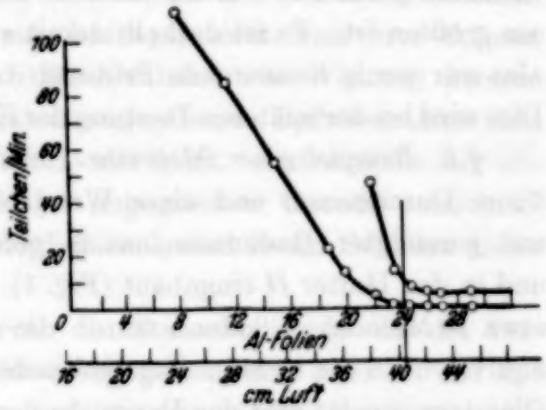


Fig. 2. Reichweitenkurve der natürlichen H-Teilchen aus Paraffin, ausgelöst durch α-Strahlen von Thor C′.

[1]) Mitgeteilt in der Arbeit von P. M. S. Blackett, Proc. Roy. Soc. London (A) **135**, 132, 1932.

Endpunktes der Reichweitenkurve von Fig. 2 eine gewisse Willkür nicht zu umgehen war, können die Abszissenangaben nur auf ± 1 cm als gesichert gelten. Die Vorabsorption von 16,5 cm rührt daher, daß die H-Strahlen zwei Glimmerfolien zu durchsetzen hatten, nämlich die Verschlußfolie des evakuierten Raumes von 6,4 cm und die Verschlußfolie des Zählers von 8,4 cm Luftäquivalent, außerdem mußten sie noch die zwischen den beiden Folien liegende Luftschicht (0,5 cm) sowie das vom Isolator begrenzte Stück im Innern des Zählers (0,8 cm) zurücklegen, ehe sie in den eigentlichen Zählraum gelangten.

Die Tatsache, daß die aus der Kurve 2 zu entnehmende Vorabsorption praktisch identisch ist mit der aus der Dicke der Glimmerfolien usw. errechneten Vorabsorption von 16,3 cm, zeigt, daß die H-Teilchen auch dann schon registriert werden, wenn sie nur ein sehr kurzes Stück in den Zähler eindringen. Man könnte danach vielleicht vermuten, daß alle Protonen, die den Zähler ganz durchsetzen, registriert werden müßten. Es ist aber zu bedenken, daß die geringe Eindringtiefe nur für das Bahnende der Protonen gemessen wurde, an dem bekanntlich das Ionisierungsvermögen am größten ist. Es ist deshalb damit zu rechnen, daß einzelne sehr rasche, also nur wenig ionisierende Protonen bei der Zählung übergangen wurden. Dies wird bei der späteren Deutung der Ergebnisse (§ 8) berücksichtigt werden.

§ 5. Beispiel einer Meßreihe. Nachdem das Glaskügelchen von etwa 3 mm Durchmesser und einer Wandstärke von meist 1 cm Luftäquivalent mit gereinigter Radiumemanation gefüllt war, wurde es abgeschmolzen und in den Halter *H* eingebaut (Fig. 1). Die Präparatstärke war bestenfalls etwa 10 Millicurie. Sodann wurde die Aluminiumfolie *Al* von 0,5 cm Luftäquivalent in die richtige Lage gebracht. Auf die Grundplatte *G* wurde ein Glassturz gesetzt und der Raum, in dem sich Präparat und Folie befanden, evakuiert, um zu verhindern, daß Protonen aus Stickstoff auftraten. Dann wurde bei kräftiger Protonenstrahlung die Zählerspannung so einreguliert, daß sich die β-Strahlen eben nicht mehr bemerkbar machten. Als zweckmäßig erwies es sich, den Zähler schon etwa 24 Stunden vor Beginn einer Messung an Spannung zu legen, denn nur so konnte eine vollständige Konstanz in der Arbeitsweise des Zählers erreicht werden. Die Gründe hierfür konnten nicht völlig geklärt werden. Nach Ablauf der eintägigen Frist wurde mit der Abzählung der Protonen begonnen. Bei der geringen Teilchenzahl (s. z. B. Fig. 3) dauerte die Durchmessung eines Kurvenzuges mehrere Tage. Eine zeitlich so ausgedehnte Messung war aber dadurch möglich, daß die einmal eingestellte Apparatur vollkommen konstant und ohne Wartung Tag und Nacht weiterlief.

Wegen der geringen Teilchenzahl konnte mit *einem* Präparat eine Kurve meist nicht vollständig oder nicht mit genügender Sicherheit durchgemessen werden. Es mußten daher Messungen mit mehreren Präparaten aneinander angeschlossen werden, wobei der wiederholt gemessene Kurvenanfangspunkt als Anschluß- bzw. Kontrollpunkt diente. Zur Erhöhung der Übersicht sind in den folgenden Figuren nur die Meßpunkte *einer* zusammenhängenden Meßreihe eingetragen; die Kurven aber entsprechen dem Mittel aus *allen* Messungen. So sind z. B. für jeden Punkt der Fig. 3 etwa 120 Teilchen gezählt, während die gesamte Kurve sich auf 5000 gezählte Teilchen stützt. Der natürliche Effekt (Nulleffekt) betrug bei Herstellung des Zählers 0,3 Teilchen pro Minute, stieg aber im Laufe der Monate auf 0,5 Teilchen an, was wahrscheinlich auf radioaktive Verunreinigung zurückzuführen ist. In den mitgeteilten Kurven ist der Nulleffekt bereits abgezogen.

§ 6. Messungen an Aluminium mit Emanationspräparaten. Die Fig. 3 bis 5 zeigen die Absorptionskurven der Protonen aus Aluminium bei Beschießung mit α-Strahlen verschiedener Reichweite. Die von den α-Strahlen durchsetzte Aluminiumfolie hatte ein Luftäquivalent von nur 0,5 cm, so daß nur die ersten 0,5 cm der α-Strahlenbahn zur Wirkung kamen. Die in den Fig. 3, 4 und 5 als Ordinaten angegebenen Teilchenzahlen sind auf eine Präparatstärke von 10 Millicurie reduziert. Auf Angabe der absoluten Ausbeute wurde aus dem in § 3 angegebenen Grunde verzichtet. Soweit Angaben über die Ausbeute möglich sind, sind sie am Schlusse dieses Paragraphen mitgeteilt.

Rechts von den Absorptionskurven der Protonen ist jeweils die Verteilungskurve der wirksamen α-Strahlen angegeben, und zwar ist auf der Ordinate die Anzahl der α-Strahlen aufgetragen, deren Reichweite den Abszissenangaben entspricht. Die Kurve wurde aus den bekannten Reichweiten unter Berücksichtigung der Absorption im Glas des Kügelchens berechnet.

Wir betrachten zunächst Kurve 3. Die Reichweiten der α-Strahlen wurden durch eine zylindrisch gebogene Glimmerfolie von 1,4 cm Luftäquivalent herabgesetzt, so daß sie maximal 4,6 cm betrugen. Zwei verschiedene Protonengruppen *A* und *B* treten deutlich heraus, deren Maximalreichweiten sich mit einer Genauigkeit von $\pm$ 1,5 cm zu 34 bzw. 62 cm Luft angeben lassen. Die Streuung der Reichweiten dieser beiden Gruppen, welche sich über etwa 15 cm erstreckt, kann nicht vollständig durch die unzulängliche Geometrie der Apparatur erklärt werden, da die hierdurch bedingten Unterschiede bei einer Reichweite von 50 cm höchstens 7 cm

betragen können. Man muß vielmehr annehmen, daß die Protonen schon bei ihrer Entstehung verschiedene Geschwindigkeiten besitzen, wofür die Inhomogenität der α-Strahlen verantwortlich sein wird. Wie aus der rechts stehenden Verteilungskurve der α-Strahlen zu ersehen ist, sind α-Strahlen mit Reichweiten von 3,5 bis 4,6 cm stark im Übergewicht vorhanden, während solche mit Reichweiten von 2,4 bis 3,5 cm nur schwach vertreten sind. Diese α-Strahlengruppe mit Reichweiten von 3,5 bis 4,6 cm muß auch im wesentlichen für die beobachtete Protonenemission verantwortlich sein. Allerdings sind auch α-Strahlen unter 2,4 cm in großer

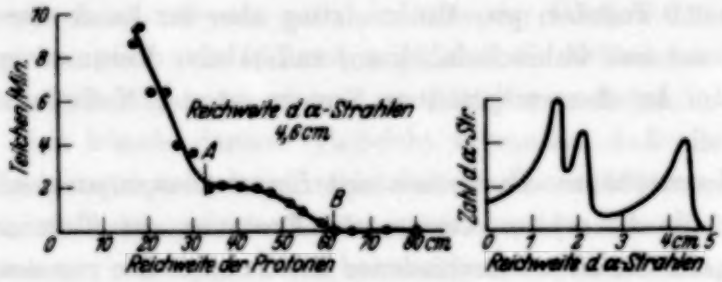


Fig. 3. Absorptionskurve der Protonen aus Aluminium, ausgelöst durch α-Strahlen von 4,6 cm Reichweite.

Zahl vertreten. Aus den Messungen von Chadwick und Constable[1]) ist aber zu entnehmen, daß α-Strahlen unter 2,4 cm keinen meßbaren Zertrümmerungseffekt geben, während nach Diebner und Pose[2]) die Grenze bei 2,1 cm liegt. Die entsprechende Protonengruppe hat nach Pose eine Reichweite von 47 cm in der Vorwärtsrichtung bzw. von etwa 40 cm, wenn man nach § 8 auf 90° umrechnet. Da Kurve 3 bei 40 cm Absorption einen horizontalen Verlauf zeigt, so folgt, daß unter meinen Versuchsbedingungen die von Pose vermutete Gruppe noch nicht oder nur in minimaler Intensität angeregt wird.

Die in Fig. 4 dargestellte Kurve wurde mit α-Strahlen bis maximal 5,2 cm Reichweite erhalten. Die Glimmerfolie, die bei Kurve 3 in den Weg der α-Strahlen eingeschaltet war, ist jetzt entfernt, und die noch erforderliche Abbremsung geschah durch Einlassen von Sauerstoff in den sonst evakuierten Raum unter der Glasglocke. Es ist zu erkennen, daß die Reichweiten beider Gruppen etwas zugenommen haben. Ferner ist das horizontale Stück nicht mehr so ausgeprägt wie bei Kurve 3, weil sich wahrscheinlich eine neue Reichweitengruppe zwischen die bereits vor-

[1]) J. Chadwick u. J. E. R. Constable, l. c.
[2]) K. Diebner u. H. Pose, ZS. f. Phys. **75**, 753, 1932.

handenen eingeschoben hat. Die Verteilung der α-Strahlen (rechte Kurve) zeigt, daß der Schwerpunkt der wirksamen α-Strahlen nunmehr im Reichweitenbereich von 4 bis 5,2 cm liegt. Außerdem können jetzt auch α-Strahlen kürzerer Reichweite bis maximal 3 cm wirksam sein, da auch solche Strahlen erheblich vertreten sind. Gerade diese Strahlen wird man für die Erhöhung der Teilchenzahl sowie für die Verwaschung des horizontalen Stückes der Kurve verantwortlich machen. Nach Versuchen von Chadwick und Constable erzeugen nämlich α-Strahlen bis zu 3 cm Reichweite zwei Protonengruppen von 22 und 49 cm Reichweite, wenn Protonen- und α-Strahlrichtung zusammenfallen. Rechnet man nach dem in § 8 an-

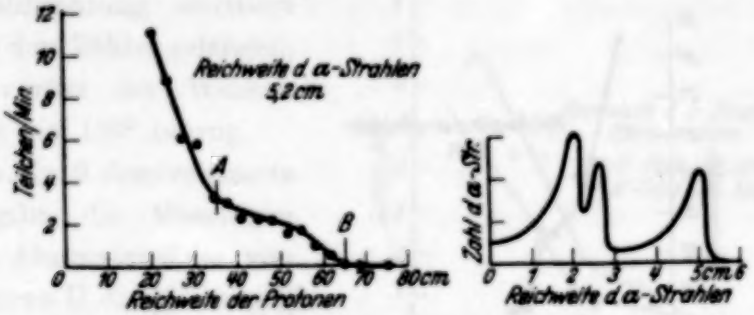


Fig. 4. Absorptionskurve der Protonen aus Aluminium, ausgelöst durch α-Strahlen von 5,2 cm Reichweite.

gegebenen Verfahren diese Reichweiten auf die hier benutzte Anordnung (Protonenstrahl senkrecht α-Strahl) um, so sind Reichweiten von 17,5 und 40,5 cm zu erwarten. Eine Andeutung der Protonen mit 40,5 cm Reichweite ist vorhanden.

In der nächsten Fig. 5 sind die Ergebnisse mit α-Strahlen bis zu 6 cm Reichweite dargestellt. Die Zahl der Protonen unter 20 cm Reichweite hat sich gegenüber Kurve 3 mehr als verdreifacht. Außerdem haben die beiden Gruppen *A* und *B* an Reichweite zugenommen und greifen bereits übereinander, so daß nur noch die größte Reichweite (Gruppe *B*) ausgemessen werden kann. Es ergibt sich dafür ein Wert von 78 cm. Die Verteilung der α-Strahlen (rechte Kurve) zeigt, daß Reichweiten von 2 bis 4 cm und von 5 bis 6 cm am meisten vertreten sind. Wenig vorhanden sind Reichweiten zwischen 4 und 5 cm. Dem ist zuzuschreiben, daß die kürzere Gruppe *A* einen Knick aufweist (vgl. auch § 8). Um den Verlauf der Kurve 5 in ihrem ersten Teil (bis etwa 40 cm) möglichst genau zu erfassen, wurde eine Meßreihe durchgeführt, bei der jeder einzelne Punkt mit annähernd 1000 gezählten Teilchen belegt wurde und außerdem zwischen die eingezeichneten Punkte noch je ein weiterer Meßpunkt eingelegt wurde. Auch diese Kurve ließ weitere Einzelheiten, als sie schon aus Kurve Fig. 5

ersichtlich sind, nicht erkennen. Die Geometrie meiner Anordnung war allerdings derart, daß Reichweitendifferenzen von 4 bis 5 cm, wie sie von Chadwick und Constable beobachtet worden sind, gerade nicht mehr hätten erkannt werden können.

Für die absoluten Ausbeuten läßt sich, wie zu Beginn dieses Paragraphen betont wurde, nur eine untere Grenze angeben. Unter Ausbeute ist dabei wie üblich die Zahl der in den ganzen Raumwinkel emittierten Protonen verstanden unter der Annahme, daß nach allen Richtungen gleichviel Protonen emittiert werden. Aus den Versuchen errechnet sich, daß ein α-Strahl mit einer Reichweite zwischen 3,6 und 4,6 cm auf seinem

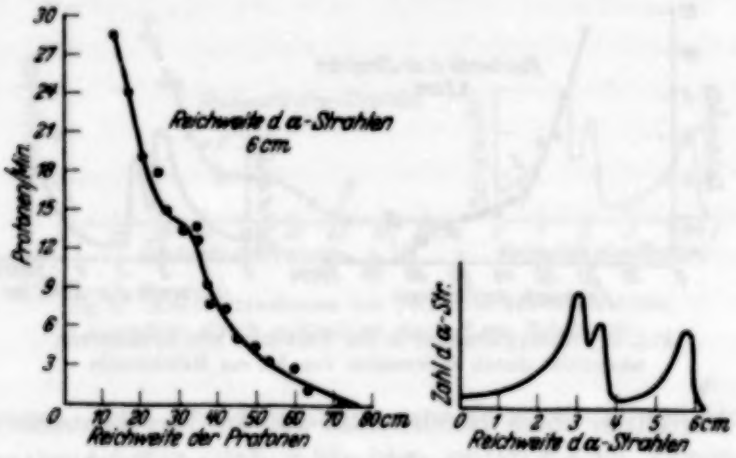


Fig. 5. Absorptionskurve der Protonen aus Aluminium, ausgelöst durch α-Strahlen von 6,0 cm Reichweite.

Weg in einer 0,5 cm Luftäquivalent dicken Aluminiumfolie mindestens $2 \cdot 10^{-7}$ Protonen erzeugt, wobei die Richtung des Protons senkrecht zur Richtung des α-Strahls verläuft. Aus den Angaben von Chadwick und Constable errechnet man für dieselbe Foliendicke eine Ausbeute von über $3{,}7 \cdot 10^{-7}$ Protonen pro α-Strahl. Dabei haben allerdings die α-Strahlen eine Reichweite zwischen 2,7 und 3,9 cm, und die Protonenrichtung fällt mit der α-Strahlenrichtung zusammen. Es muß dahingestellt bleiben, ob die hier gefundene geringere Ausbeute auf experimentelle Mängel zurückzuführen ist oder aber im Wesen der Sache begründet ist.

§ 7. Messungen an Aluminium mit Thor C. In Fig. 6 sind die Versuchsergebnisse mit α-Strahlen von Thor C dargestellt. Zwei Drittel der wirksamen α-Strahlen besitzen Reichweiten von 8,6 cm und ein Drittel solche von 4,8 cm. Leider war die zur Verfügung stehende α-Strahlenquelle sehr schwach. Im günstigsten Falle konnte ein γ-Strahlenäquivalent von 0,9 mg erhalten werden, während die geringe β- und γ-Strahlenempfindlichkeit des Zählers

die Verwendung von Präparaten bis zu 15 mg zugelassen hätte. Erschwerend wirkte, daß der Thorniederschlag wesentlich schneller abklingt als die Emanation. Den Messungen mit Thor C kommt aber eine große Bedeutung zu, weil die α-Strahlen dieses Präparates die größte zur Verfügung stehende Reichweite besitzen. Außerdem kann hier mit α-Strahlen einheitlicher Reichweite gearbeitet werden.

Die Versuchsanordnung entsprach der in Fig. 1 dargestellten, nur war hier das Emanationskügelchen durch einen pilzförmigen, mit Thor B + C aktivierten Messingstift ersetzt. Es können jetzt Protonen, die unter Winkeln von 70 bis 100° gegen die α-Strahlrichtung emittiert werden, in den Zähler gelangen, während vorher der Winkelbereich 90 bis 150° betrug.

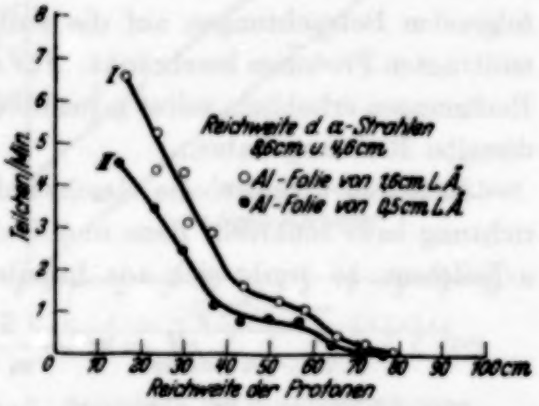


Fig. 6. Absorptionskurven der Protonen aus Aluminium, ausgelöst durch α-Strahlen von 8,6 cm Reichweite.

Die in Fig. 6 eingezeichnete Kurve I gibt die Messungen mit einer Aluminiumfolie von 1,6 cm, Kurve II die Messungen mit einer Folie von nur 0,5 cm Luftäquivalent wieder. Wegen der geringen Präparatstärke konnten für die einzelnen Meßpunkte nur noch etwa 100 Teilchen gezählt werden. Beide Kurven zeigen einen kontinuierlichen Abfall der Teilchenzahl bis zu einer Absorption von 40 cm, sodann nimmt die Teilchenzahl besonders bei Kurve II zunächst nur wenig ab, um sich bei etwa 65 cm ziemlich plötzlich zu vermindern, ohne jedoch ganz auf den Wert des Nulleffektes abzusinken. Bei 80 cm war die Zahl der Teilchen bereits so gering, daß sie nicht mehr mit Sicherheit festgestellt werden konnte. Bemerkenswert ist ferner noch, daß Protonen mit Reichweite zwischen 20 und 40 cm viel häufiger auftreten, als dies vorher bei Erregung mit Radiumstrahlen der Fall war.

§ 8. Darstellung der Versuchsergebnisse. Um die vorliegenden Messungen mit denen anderer Beobachter vergleichen zu können, ist eine Umrechnung ihrer Versuchsresultate auf die hier benutzte Strahlengeometrie nötig; denn die Mehrzahl der früheren Messungen mit Aluminium wurde an den nach vorwärts ausgelösten Protonen ausgeführt. Aus zahlreichen Versuchen[1])

[1]) E. Rutherford u. J. Chadwick, Phil. Mag. **44**, 417, 1922; W. Bothe, ZS. f. Phys. **63**, 381, 1930; H. Pose, ebenda **67**, 194, 1931.

weiß man, daß sich die Protonenreichweite erheblich mit dem Emissionswinkel ändert, und zwar nimmt die Reichweite ab, wenn der Winkel zwischen Proton und α-Strahl größer wird. Die Abhängigkeit der Reichweite vom Winkel läßt sich mit Hilfe von Energie und Impulsbetrachtungen errechnen, wenn man annimmt, daß bei dem Emissionsvorgang das α-Teilchen vom Kern eingefangen wird und daß die Energietönung des Prozesses für alle Emissionsrichtungen dieselbe ist. Bei meinen Versuchen ist der kleinste Winkel zwischen Proton und α-Strahl 90°, so daß man annehmen muß, daß die größten beobachteten Reichweiten dem Emissionswinkel 90° zukommen. Da nur diese Maximalreichweiten gemessen wurden, werden die folgenden Betrachtungen auf die senkrecht zur Richtung der α-Strahlen emittierten Protonen beschränkt. Für diesen Fall vereinfachen sich manche Rechnungen erheblich, selbst gegenüber dem Fall, daß Proton und α-Strahl dieselbe Richtung haben.

Bedeuten v und v' die Geschwindigkeit des Protons in der α-Strahlrichtung bzw. senkrecht dazu und V die Geschwindigkeit des auslösenden α-Teilchens, so ergibt sich aus Impuls und Energiebetrachtungen:

$$v'^2 = v^2 - \frac{2M}{m+4} \cdot v \cdot V. \tag{1}$$

Dabei bedeuten M und m die Atomgewichte des α-Teilchens und des Aluminiumkerns. Mit dieser Beziehung können also die Versuchsergebnisse einer Vorwärtsanordnung auf die hier benutzte rechtwinklige Anordnung umgerechnet werden. Obwohl sich aus den Versuchen die Reichweiten und nicht die Geschwindigkeiten ergeben, ist eine Umformung des obigen Ausdrucks nicht vorgenommen, da sich kein einfacher Ausdruck für den Zusammenhang zwischen Reichweite und Geschwindigkeit angeben läßt. Es wurde vielmehr auf die Tabelle von Blackett[1]) zurückgegriffen, die sich teils auf theoretische Überlegungen, teils auf experimentelle Daten stützt.

Bezeichnen E_a, E_p und E_k die kinetischen Energien von α-Teilchen, Proton und neugebildetem Kern und ist Q die bei dem Prozeß auftretende Energietönung, so ist:

$$E_a + Q = E_p + E_k. \tag{2}$$

Beträgt der Winkel zwischen α-Strahl und Proton 90°, so läßt sich mit Hilfe der Impulsbeziehung die Energie E_k eliminieren und man erhält folgende Beziehung:

$$E_a = \frac{m-1}{m+4} \cdot E_a + \frac{m+3}{m+4} \cdot Q. \tag{3}$$

---

[1]) P. M. S. Blackett, Proc. Roy. Soc. London (A) **135**, 132, 1932.

Diese einfache Gleichung erlaubt eine übersichtliche Darstellung der Versuchsergebnisse.

In Fig. 7 sind die Energien E_p und E_α in eVolt, als Ordinaten bzw. als Abszissen aufgetragen. Neben den Energieskalen sind die entsprechenden Reichweitenskalen aufgezeichnet, so daß direkt die im Experiment gefundenen Reichweiten eingetragen werden konnten. Die mit Kreisen bezeichneten Werte sind den Messungen von Chadwick und Constable[1]) entnommen, nachdem sie in der oben angegebenen Weise auf 90° umgerechnet worden sind. Die Punkte dagegen stellen die hier gewonnenen Werte dar. Durch die Meßpunkte lassen sich mit befriedigender Annäherung zwei Gerade a und b legen. Dies besagt nach Gleichung (3), daß die Energietönung Q konstant ist, aber verschieden für Gruppe A und Gruppe B. Die Neigung der beiden Geraden stimmt mit der aus Gleichung (3) zu erwartenden Neigung

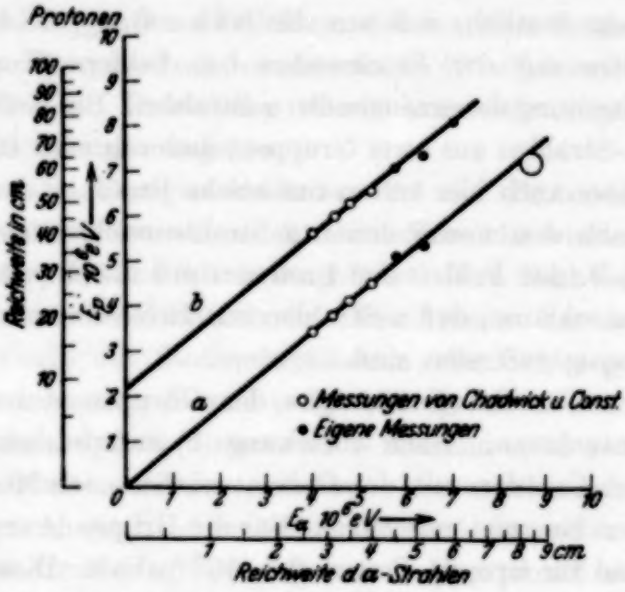


Fig. 7. Darstellung der Versuchsergebnisse in einem Energiediagramm.

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{m-1}{m+4} = \frac{26}{31}$$

überein. Ferner ist in Fig. 7 noch ein weiterer durch einen großen Kreis markierter Meßwert eingetragen. Dieser Wert ist der in § 7 mitgeteilten Thor C-Kurve entnommen und entspricht der Reichweitengruppe, die dort bei etwa 65 cm angedeutet ist. Auch dieser Wert liegt auf der Geraden a. Dies spricht dafür, daß die Gruppe A auch noch bei α-Strahlen von 8,6 cm Reichweite auftritt. Die entsprechende Gruppe B, die etwa 100 cm Reichweite haben müßte, konnte jedoch nicht gefunden werden, was aber möglicherweise nur auf mangelnde Intensität zurückzuführen ist.

Es ist jetzt aber noch die Frage zu diskutieren, ob außer den durch die beiden Geraden a und b dargestellten Emissionsprozessen auch noch

[1]) J. Chadwick u. J. E. R. Constable, l. c.

andere möglich sind. Chadwick und Constable zeigen, daß bei α-Strahlen unter 3,9 cm Reichweite tatsächlich nur solche Protonen emittiert werden, deren Reichweite entweder durch Gerade *a* oder die Gerade *b* dargestellt werden kann. Meine Messungen sprechen dafür, daß dies auch bei α-Strahlen über 3,9 cm Reichweite der Fall ist. Die Kurven Fig. 3 und 4 zeigen nämlich sehr deutlich, daß nur die beiden Gruppen *A* und *B* vorhanden sind. Die Streuung der Reichweiten bei beiden Gruppen entspricht gerade der Streuung der erzeugenden α-Strahlen. Bei Kurve 5 bestehen die anregenden α-Strahlen aus zwei Gruppen, dadurch wird Kurve 5 weniger übersichtlich. Aber auch hier treten nur solche Protonen der Gruppen *A* und *B* auf, die nach den vorhandenen α-Strahlenreichweiten zu erwarten sind. So ist z. B. das Fehlen der Protonen mit Reichweiten von etwa 30 cm dadurch zu erklären, daß α-Strahlen mit Reichweiten zwischen 4 und 5 cm nur sehr wenig vertreten sind.

Die Energietönungen der Gruppen *A* und *B* lassen sich aus Fig. 7 entnehmen. Nach Gleichung (3) entsprechen nämlich die Schnittpunkte der Geraden mit der Ordinatenachse nach Multiplikation mit 31/30 direkt den Energietönungen *Q*. Für die Gruppe *A* ergibt sich etwa der Wert Null und für Gruppe *B* etwa $2{,}3 \cdot 10^{+6}$ eVolt. Diese Energietönungen sind aber nach unseren heutigen Vorstellungen nichts anderes als der Unterschied zwischen dem Energieniveau, auf dem das α-Teilchen eingefangen wird, und dem Niveau, aus dem das Proton gehoben wird. Man kann also die Protonenemission durch α-Strahlen jedenfalls bis 6 cm Reichweite durch zwei energetisch verschiedene Kernprozesse erklären.

Die Versuche mit α-Strahlen von Thor C und C′ zeigen aber eine weitere bisher noch nicht besprochene Erscheinung. Es treten nämlich neben den bereits erwähnten Protonen von 65 cm Reichweite (Gruppe *A*) noch Protonen mit Reichweiten zwischen 20 und 40 cm in weit größerer Zahl auf. Diese Protonen können wir aus Intensitätsgründen nicht der α-Strahlengruppe von 4,8 cm zuordnen, wir sind vielmehr zu der Annahme gezwungen, daß sie von den α-Strahlen mit 8,6 cm Reichweite herrühren. Dies zeigt sich auch darin, daß diese kurzreichweitigen Protonen nicht mehr auftreten, wenn die Reichweite der α-Strahlen auf 6 cm abgebremst wird. Auch Rutherford und Chadwick[1]) fanden bei ihren Szintillationsmessungen mit α-Strahlen von 7 cm Reichweite eine große Zahl kurzreichweitiger Protonen. Sie machten außerdem noch die interessante Feststellung, daß

[1]) E. Rutherford u. J. Chadwick, Proc. Cambridge Phil. Soc. **25**, 186, 1929.

diese Protonen eine Mindestreichweite von etwa 12 cm besitzen. Aus meinen Versuchen geht hervor, daß die Ausbeute an solchen kurzreichweitigen Protonen vier- bis fünfmal größer ist, als sie für die Gruppen A und B bei Erregung mit α-Strahlen bis 6 cm Reichweite gefunden wurde; außerdem ist die Energietönung bei der Emission dieser kurzreichweitigen Protonen negativ, d. h. nur ein Teil der Energie des α-Teilchens wird von dem Proton übernommen, ein erheblicher Energiebetrag mindestens $2 \cdot 10^6$ eVolt wird anderweitig verbraucht. Für die Entstehung dieser kurzreichweitigen Protonen lassen sich nur Vermutungen angeben.

§ 9. Zusammenfassung. Die Energieverhältnisse bei der Protonenemission von Aluminiumkernen wurden untersucht. Die Versuche wurden mit α-Strahlreichweiten zwischen 4,6 und 8,6 cm ausgeführt. Zum Nachweis der Protonen diente eine elektrische Zählmethode. Die Arbeitsweise des Zählers beruhte auf dem Prinzip der Stoßmultiplikation; der Zähler gestattete auch bei Gegenwart intensiver β- und γ-Strahlen Protonen nachzuweisen. Die Versuche ergaben, daß die Protonen aus Aluminium in zwei Gruppen verschiedener Reichweite emittiert werden. Mit zunehmender α-Strahlenreichweite nehmen auch die Reichweiten der Protonengruppen zu, und zwar so, daß die beiden Protonengruppen je einem Kernprozeß zugeschrieben werden können. Die Energietönungen für die beiden Prozesse ergeben sich, in Übereinstimmung mit den Versuchen von Chadwick und Constable, die α-Strahlen bis zu 3,9 cm Reichweite benutzten, zu etwa 0 und $2{,}3 \cdot 10^6$ eVolt. Bei α-Strahlen von 8,6 cm Reichweite treten noch Protonen kürzerer Reichweite auf, die einem dritten Prozeß zugeschrieben werden müssen. Die Energietönung für diese Protonen ist negativ (etwa $2 \cdot 10^6$ eVolt).

Um einen Resonanzeffekt in der Art, wie Chadwick und Constable für α-Strahlen bis 3,9 cm Reichweite fanden, mit Sicherheit festzustellen, reichte das Auflösungsvermögen der Anordnung nicht aus.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Tübingen durchgeführt. Herr Professor Dr. Geiger gab die Anregung zu dieser Arbeit. Ihm bin ich zu größtem Dank verpflichtet. Er hat mir seine, in gemeinsamer Arbeit mit Herrn Professor Dr. Zahn in Kiel, ausgearbeitete Zählanordnung überlassen. Es ist mir eine Freude, Herrn Professor Dr. Geiger auch an dieser Stelle danken zu können für sein förderndes Interesse und seine vielen Ratschläge im Verlauf der Arbeit.

Zur Erweiterung der Wellenmechanik.

Von **Rascheo Zaycoff** in Sofia.

(Eingegangen am 21. April 1933.)

Durch Erhöhung der Anzahl der Wellenfunktionen ψ wird dem Unterschied zwischen positiven und negativen Elektronen[1]) Rechenschaft gegeben.

§ 1. Es seien

$$\lambda_1 = \begin{matrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{matrix}; \quad \lambda_2 = \begin{matrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{matrix}; \quad \lambda_3 = \begin{matrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{matrix}; \quad \varepsilon = \begin{matrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{matrix} \tag{1}$$

die Paulischen zweireihigen Matrizen. Setzen wir

$$\mathfrak{P} \equiv (\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, i\varepsilon), \tag{2}$$

so stellt

$$\psi^* \mathfrak{P} \psi \tag{2'}$$

bekanntlich den Strahlungsvektor dar. Für das Elektron sind aber die Diracschen vierreihigen Matrizen

$$\left.\begin{aligned} \sigma_1 &= \begin{matrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_1 \end{matrix}; \quad \sigma_2 = \begin{matrix} \lambda_2 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{matrix}; \quad \sigma_3 = \begin{matrix} \lambda_3 & 0 \\ 0 & \lambda_3 \end{matrix}; \quad \delta = \begin{matrix} \varepsilon & 0 \\ 0 & \varepsilon \end{matrix}; \\ \varrho_1 &= \begin{matrix} 0 & \varepsilon \\ \varepsilon & 0 \end{matrix}; \quad \varrho_2 = \begin{matrix} 0 & -i\varepsilon \\ i\varepsilon & 0 \end{matrix}; \quad \varrho_3 = \begin{matrix} \varepsilon & 0 \\ 0 & -\varepsilon \end{matrix} \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

maßgebend, mit deren Hilfe wir noch die 9 Matrizen

$$\sigma_a \varrho_b \qquad (a, b = 1, 2, 3) \tag{4}$$

bilden können. Es sind im ganzen also 16 voneinander verschiedene Matrizen vorhanden. Setzen wir

$$\mathfrak{J} \equiv (\sigma_1 \varrho_1, \sigma_2 \varrho_1, \sigma_3 \varrho_1, i\delta), \tag{5}$$

so ist nämlich

$$\psi^* \mathfrak{J} \psi \tag{5'}$$

der Viererstrom. Schreiben wir ferner

$$\mathfrak{S} \equiv (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, i\varrho_1), \tag{6}$$

so kann

$$\psi^* \mathfrak{S} \psi \tag{6'}$$

als Viererspin gedeutet werden. Wir setzen auch

$$\mathfrak{M} \equiv (\sigma_1 \varrho_3, \sigma_2 \varrho_3, \sigma_3 \varrho_3, -i\sigma_1 \varrho_2, -i\sigma_2 \varrho_2, -i\sigma_3 \varrho_2) \tag{7}$$

und bemerken, daß

$$\psi^* \mathfrak{M} \psi \tag{7'}$$

---

[1]) Nach Rutherford existiert auch ein positives Elektron mit derselben Masse wie das übliche (negative) Elektron.

den Tensor der Magnetisierung und Polarisation darstellt. Schließlich ist

$$\psi^* \varrho_3 \psi \tag{8}$$

die reine Massendichte und

$$\psi^* \varrho_2 \psi \tag{9}$$

die reine elektrische Dichte.

Setzen wir:

$$\psi_1 = \psi_3, \quad \psi_2 = \psi_4, \tag{10}$$

so verschwinden dann die Größen (7′), (8), (9) und wir erhalten

$$\mathfrak{J} = \mathfrak{S} = 2 \cdot \mathfrak{P}. \tag{11}$$

Die Diracsche Theorie, welche wohl der Paulischen überlegen ist, ermöglicht nur die Beschreibung des negativen Elektrons, liefert aber keine Erklärung für die positiven Protone. Um eine konsequente Theorie der Materie zu erhalten, müssen wir die Anzahl der Wellenfunktionen erhöhen.

§ 2. Nun bilden wir die achtreihigen Matrizen:

$$\left.\begin{aligned} \alpha_1 &= \begin{matrix} \sigma_1 & 0 \\ 0 & \sigma_1 \end{matrix}; \quad \alpha_2 = \begin{matrix} \sigma_2 & 0 \\ 0 & \sigma_2 \end{matrix}; \quad \alpha_3 = \begin{matrix} \sigma_3 & 0 \\ 0 & \sigma_3 \end{matrix}; \quad 1 = \begin{matrix} \delta & 0 \\ 0 & \delta \end{matrix}; \\ \beta_1 &= \begin{matrix} \varrho_1 & 0 \\ 0 & \varrho_1 \end{matrix}; \quad \beta_2 = \begin{matrix} \varrho_2 & 0 \\ 0 & \varrho_2 \end{matrix}; \quad \beta_3 = \begin{matrix} \varrho_3 & 0 \\ 0 & \varrho_3 \end{matrix}; \\ \gamma_1 &= \begin{matrix} 0 & \delta \\ \delta & 0 \end{matrix}; \quad \gamma_2 = \begin{matrix} 0 & -i\delta \\ i\delta & 0 \end{matrix}; \quad \gamma_3 = \begin{matrix} \delta & 0 \\ 0 & -\delta \end{matrix} \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Daraus folgen noch die 54 Matrizen

$$\alpha_a \beta_b, \quad \alpha_a \gamma_b, \quad \beta_a \gamma_b, \quad \alpha_a \beta_b \gamma_c \qquad (a, b, c = 1, 2, 3). \tag{13}$$

Wir haben also im ganzen 64 voneinander verschiedene Matrizen. Nun setzen wir:

$$\mathfrak{J}^- \equiv (\alpha_1 \beta_1, \alpha_2 \beta_1, \alpha_3 \beta_1, i\,1). \tag{14}$$

Die Größe

$$\psi^* \mathfrak{J}^- \psi \tag{14′}$$

stellt den Viererstrom der (—)-Elektronen dar. Wir schreiben auch

$$\mathfrak{J}^+ = \mathfrak{J}^- \cdot \gamma_1 \tag{15}$$

und können die Größe

$$\psi^* \mathfrak{J}^+ \psi \tag{15′}$$

als Viererstrom der (+)-Elektronen auffassen. Setzen wir ferner

$$\psi_1 = \psi_5, \quad \psi_2 = \psi_6, \quad \psi_3 = \psi_7, \quad \psi_4 = \psi_8, \tag{16}$$

so folgt dann

$$\mathfrak{J}^- = \mathfrak{J}^+ = 2\,\mathfrak{J}, \tag{17}$$

wobei $\mathfrak{J}$ die Bedeutung der Formel (5) hat. Wir haben, wenn wir setzen:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{S}^- &\equiv (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, i\beta_1); \quad \mathfrak{S}^+ = \mathfrak{S}^- \cdot \gamma_1; \\ \mathfrak{M}^- &\equiv (\alpha_1 \beta_3, \alpha_2 \beta_3, \alpha_3 \beta_3, -i\alpha_1 \beta_2, -i\alpha_2 \beta_2, -i\alpha_3 \beta_2); \\ \mathfrak{M}^+ &= \mathfrak{M}^- \cdot \gamma_1, \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

die folgenden Vierervektoren und Tensoren:

$$\psi^* \mathfrak{S}^- \psi, \quad \psi^* \mathfrak{S}^+ \psi, \quad \psi^* \mathfrak{M}^- \psi, \quad \psi^* \mathfrak{M}^+ \psi, \tag{18'}$$

sowie die Invarianten:

$$\psi^* \beta_3 \psi, \quad \psi^* \beta_2 \psi, \quad \psi^* \beta_3 \gamma_1 \psi, \quad \psi^* \beta_2 \gamma_1 \psi. \tag{19}$$

§ 3. Nun bilden wir noch die Vierervektoren

$$\left.\begin{aligned} &\psi^* \mathfrak{I}^- \gamma_2 \psi, \quad \psi^* \mathfrak{I}^- \gamma_3 \psi, \\ &\psi^* \mathfrak{S}^- \gamma_2 \psi, \quad \psi^* \mathfrak{S}^- \gamma_3 \psi, \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

die Tensoren

$$\psi^* \mathfrak{M}^- \gamma_2 \psi, \quad \psi^* \mathfrak{M}^- \gamma_3 \psi \tag{21}$$

und die Invarianten

$$\psi^* \beta_3 \gamma_2 \psi, \quad \psi^* \beta_2 \gamma_2 \psi, \quad \psi^* \beta_3 \gamma_3 \psi, \quad \psi^* \beta_2 \gamma_3 \psi. \tag{22}$$

Für (16) verschwinden alle Größen (20), (21), (22). Aber sie können leider auf Grund unserer bisherigen Kenntnis nicht physikalisch interpretiert werden. Sie verdanken ihre Existenz gewiß dem Unterschiede zwischen beiden Arten von Elektronen. Es ist möglich, daß sie mit dem Vorhandensein magnetischer Ströme und Ladungen zusammenhängen.

Sind gleichzeitig (+)- und (—)-Elektronen in einem Gebiete vorhanden, so lauten die einheitlichen Wellengleichungen:

$$\frac{h}{2\pi i} \nu_\varrho \left(\frac{\partial \psi}{\partial x^\varrho} + \frac{2\pi i e}{hc} \varphi_\varrho \gamma_3 \psi \right) + mc \nu_5 \psi = 0, \tag{23}$$

wobei:

$$\nu_\varrho \equiv (\alpha_1 \beta_1, \ \alpha_2 \beta_1, \ \alpha_3 \beta_1, \ i1); \qquad \nu_5 = \beta_3. \tag{24}$$

Über die Ionisierung von Edelgasen durch Röntgenstrahlen[1]).

Von **E. Wilhelmy** in Frankfurt a. M.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 21. April 1933.)

Durch Messung der relativen Ionisation wird für den mittleren Energieverbrauch pro Ionenpaar bei Zugrundelegung von $\varepsilon_{\text{Luft}} = 32{,}2 \pm 0{,}5$ Elektronenvolt gefunden: $\varepsilon_{\text{Neon}} = 27{,}0 \pm 0{,}6$, $\varepsilon_{\text{Argon}} = 24{,}6 \pm 0{,}7$ Elektronenvolt. Beide Werte sind unabhängig von der Wellenlänge der verwendeten Strahlung, insbesondere ändert der des Argons sich nicht beim Überschreiten der K-Absorptionsgrenze. — Zur Deutung des Zustandekommens und der Wellenlängenunabhängigkeit dieser Werte wird die Beteiligung von 1, 2, 3, ...-fach geladenen Ionen an der Gesamtionisation (nach Messungen von Bleakney) berücksichtigt, außerdem Verluste durch Anregung und überschüssige kinetische Energie der Elektronen in die Bilanz eingesetzt. Dabei ergibt sich für $\varepsilon_{\text{Argon}} > 23$, für $\varepsilon_{\text{Neon}} > 30$ Elektronenvolt pro Ionenpaar. Die Diskrepanz zwischen dem experimentellen und dem berechneten Wert für Neon wird diskutiert und auf Ionisierung von geringen Verunreinigungen durch metastabile Neonatome zurückgeführt.

Der mittlere Energieverbrauch pro Ionenpaar bei der Ionisierung von Gasen durch Röntgen- und Kathodenstrahlen ist, wie zahlreiche Untersuchungen ergeben haben, in weiten Grenzen unabhängig von der Wellenlänge bzw. der Elektronengeschwindigkeit[2]). Es ist auch bereits unternommen worden, diesen statistischen Mittelwert durch Beobachtung der Energieverluste der stoßenden Elektronen in seine Komponenten zu zerlegen bzw. rückwärts aus den verschiedenen Elementarprozessen zusammenzusetzen (Renninger)[3]). Dabei konnte indessen nur eine gewisse Annäherung erzielt werden.

In der vorliegenden Arbeit wird der Versuch gemacht, den mittleren Energieverbrauch pro Ionenpaar in Neon und Argon in bezug auf Größe und Unabhängigkeit von der Wellenlänge zu erklären, und zwar durch Betrachtung nicht der Energieverluste der Elektronen, sondern der Anregungs- und Ionisationsprodukte. Zuvor werden jedoch die Werte Volt pro Ionenpaar für Neon und Argon erneut gemessen, da bei Argon zwei sehr verschiedene Werte gefunden sind [Crowther und Orton[4]) 24,4 und

[1]) Teilauszug aus der Frankfurter Habilitationsschrift.
[2]) Literatur zusammengestellt bei A. Eisl, Ann. d. Phys. **3**, 277, 1929.
[3]) M. Renninger, ebenda **9**, 295, 1931; **10**, 111, 1931.
[4]) J. A. Crowther u. L. K. H. Orton, Phil. Mag. **7**, 505, 1932.

Gaertner[1]) 28,8 Volt], und für Neon nur eine Angabe geringer Genauigkeit vorliegt (Gaertner 43,2 Volt). Außerdem ist es wichtig, zu prüfen, ob beim Überschreiten einer Röntgenabsorptionskante — etwa der Argon-K-Kante bei 3,86 Å — sich eine Unstetigkeit im mittleren Energieverbrauch pro Ionenpaar zeigt. Für Elektronenstrahlen ist ein praktisch stetiger Verlauf auch an einer Kante zu erwarten, da die Wahrscheinlichkeit einer Ionisation durch Elektronen aller überhaupt hinreichenden Geschwindigkeiten für die äußeren Elektronen eines Atoms wesentlich größer ist als für die inneren. Bei Röntgenstrahlen wird jedoch, wenn die Quantengröße nur ausreicht, die Ionisierung innerer Schalen bevorzugt. Das Verhältnis der Anzahl der K-Absorptionsakte n_k zu der aller übrigen Absorptionsakte ist, wenn n die Gesamtzahl und δ_k den K-Absorptionssprung bedeuten,

$$\frac{n_k}{n - n_k} = \delta_k - 1.$$

Für Argon ist nach Woernle[2]) und Spencer[3]) $\delta_k = 9{,}96$. Mithin entfallen bei Frequenzen oberhalb der Kante 89,9% der Absorptionsakte auf die K-Schale. Die Aufteilung, die absorbierte Quanten mit über bzw. unter der K-Grenze liegender Energie erfahren, nämlich in Photoelektronen erster und zweiter Art aus dem K-, L-, M-Niveau und in schließlich wieder absorbierte Fluoreszenzquanten, ändert sich je nach den Bedingungen sehr erheblich. Es ist nicht von vornherein zu entscheiden, ob und wieweit davon die zur Bildung eines Ionenpaares erforderliche Energie berührt wird.

§ 1. Die Bestimmung von ε_{Ne} und ε_A. An sich wäre die vergleichende Messung der Energie und der Ionisierung mit monochromatischen Röntgenstrahlen die beste Methode. Aus Intensitätsgründen ist aber dabei die Genauigkeit sehr gering. Dagegen läßt sich die relative totale Ionisation von Neon und Argon gegen Luft mit unzerlegter langwelliger Strahlung leicht auf unter 1% genau bestimmen. Dann hängen die ε_{Ne} und ε_A nur von der absoluten Größe und der Genauigkeit von ε_{Luft} ab. Im folgenden ist für Luft die Bestimmung von Eisl (l. c.) unterstellt, mit $\varepsilon_{Luft} = 32{,}2 \pm 0{,}5$ Elektronenvolt pro Ionenpaar.

Der Versuch ist verhältnismäßig einfach auf folgende Weise durchzuführen: Eine hinreichend lange Ionisationskammer, in der die verwendeten Röntgenstrahlen praktisch vollständig absorbiert werden, wird mit Luft bzw. den Edelgasen gefüllt, und es wird in Abhängigkeit von der

[1]) B. Gaertner, Ann. d. Phys. **2**, 94, 1929; **10**, 825, 1931; **16**, 613, 1933.
[2]) B. Woernle, Ann. d. Phys. **5**, 475, 1930.
[3]) R. G. Spencer, Phys. Rev. **38**, 1932, 1931.

Spannung an der Röntgenröhre das Verhältnis der Ionisationsströme bestimmt.

Die Apparatur ist in der Fig. 1 dargestellt. Eine Glühkathodenröhre R mit wassergekühlter Antikathode A ist mit einem durch ein weitmaschiges Drahtnetz gestützten, 0,01 bis 0,02 mm dicken Cellophanfenster versehen. Zur Erzeugung der Hochspannung von bis 4 kV dient ein Transformator, der über ein Glühventil eine Kapazität von 3 μF auflädt. Die Spannungsmessung erfolgt mit einem statischen Voltmeter von Hartmann und Braun. Die Ionisationskammer I besteht aus einem zylindrischen Glasgefäß von 8 cm Durchmesser und 12 cm Höhe. Oben und unten ist die Kammer durch aufgekittete Glasscheiben verschlossen. Die obere Glasscheibe ist mit einer 2 cm weiten Bohrung versehen, über die eine 0,01 mm dicke Cellophanfolie gespannt ist, welche als Fenster für den Strahleneintritt dient. Die Aluminiumelektroden E sind dem Strahlengang entsprechend schräg in die Kammer eingesetzt. Die eine von ihnen ist mit einer Bernsteinisolation durch ein angesetztes Glasrohr aus der Kammer herausgeführt. An zwei einander gegenüberliegenden Stellen der Kammer sind zwei Hähne angebracht, die zum Auspumpen und Einlassen von Gasen dienen. Die Fenster der Röntgenröhre und der Kammer liegen unmittelbar aufeinander auf, so daß keine weitere Justierung nötig ist, nachdem die Kammer zur Füllung mit dem einen oder anderen Gas von ihrem Platz entfernt wurde. Wegen des hohen Preises des Neongases wurde eine besondere Kammer derselben Dimension nur zur Füllung mit Neon benutzt.

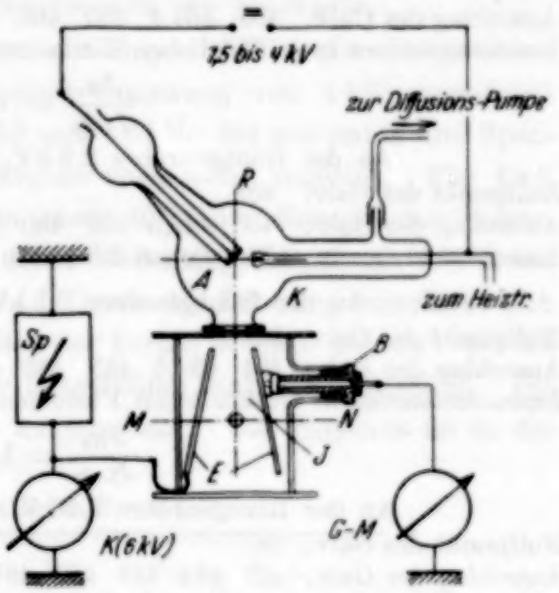


Fig. 1. Aufbau der Meßanordnung.

Die Ionisationsströme in der Größe von 70 bis 800 · 10^{-11} Amp. wurden mit einem Spiegelgalvanometer einer Empfindlichkeit von 5 · 10^{-11} Amp./mm bei 1 m Skalenabstand gemessen. Die Sättigungsspannung der Ionisationskammer betrug in Luft etwa 2,5 kV und wurde mit einer Anordnung er-

zeugt, die unabhängig von sehr großen Schwankungen der Netzspannung eine konstante Sekundärspannung liefert[1]).

Die Tabelle 1 bringt die Ergebnisse für Neon.

Tabelle 1.

An der Röntgenröhre 2,0 kV, 8 mA. Neonkammer.

Nullpunkt des Galv. 377 377 Skt.
Ausschlag des Galv. 442 441 440 441 441,5 442 442 441,5 442 442 Skt.
Ionisationsstrom in willkürlichen Einheiten 64,4.

An der Röntgenröhre 2,0 kV, 8 mA. Luftkammer.

Nullpunkt des Galv. 354 354 Skt.
Ausschlag des Galv. 403 404,5 405 405 406 406 406 404 404 403,5 Skt.
Ionisationsstrom in willkürlichen Einheiten 50,7.

$$\frac{J_{Ne}}{J_{Luft}} = 1{,}26.$$

An der Röntgenröhre 2,3 kV, 6 mA. Neonkammer.

Nullpunkt des Galv. 359 360 Skt.
Ausschlag des Galv. 450 449,5 450 450 451 450 449,5 450 450,5 450 Skt.
Ionisationsstrom in willkürlichen Einheiten 90.

An der Röntgenröhre 2,3 kV, 6 mA. Luftkammer.

Nullpunkt des Galv. 360 359 Skt.
Ausschlag des Galv. 434 433,5 433 433 432,5 432 442 434 433 433 Skt.
Ionisationsstrom in willkürlichen Einheiten 73,5.

$$\frac{J_{Ne}}{J_{Luft}} = 1{,}215.$$

An der Röntgenröhre 2,5 kV, 5 mA. Neonkammer.

Nullpunkt des Galv. 357 359 Skt.
Ausschlag des Galv. 489 484 483 483 487 486 486 485,5 485,5 486,5 Skt.
Ionisationsstrom in willkürlichen Einheiten 127,6.

An der Röntgenröhre 2,5 kV, 5 mA. Luftkammer.

Nullpunkt des Galv. 356 356 Skt.
Ausschlag des Galv. 466 464 463,5 462 462 461 461 461 461 462 Skt.
Ionisationsstrom in willkürlichen Einheiten 106,3.

$$\frac{J_{Ne}}{J_{Luft}} = 1{,}20.$$

An der Röntgenröhre 2,7 kV, 4 mA. Neonkammer.

Nullpunkt des Galv. 329 330 Skt.
Ausschlag des Galv. 513 514 514 515 514 514 514 515 514 Skt.
Ionisationsstrom in willkürlichen Einheiten 184.

An der Röntgenröhre 2,7 kV, 4 mA. Luftkammer.

Nullpunkt des Galv. 331 331 Skt.
Ausschlag des Galv. 483 484 486 485 485 484 485 486 486 485 484 Skt.
Ionisationsstrom in willkürlichen Einheiten 153,7.

$$\frac{J_{Ne}}{J_{Luft}} = 1{,}20.$$

[1]) E. Wilhelmy, Strahlentherapie **44**, 161, 1932.

Das Verhältnis $J_{Ne} : J_{Luft} = \varepsilon_{Luft} : \varepsilon_{Ne}$, das bei 2,7 und 2,5 kV an der Röntgenröhre 1,20 ist, steigt bei 2,3 und 2,0 kV auf 1,22 bzw. 1,26 an. Bei höheren Spannungen wird die Strahlung von Neon nicht mehr praktisch total absorbiert, bei kleineren Spannungen werden die Ionisationsströme zu klein. Immerhin ist der Anstieg sicher reell, da die Ionisationsströme bis auf weniger als 1% genau gemessen sind. Überdies stellt sich für Argon ein nach Größe und Richtung gleicher Gang heraus. Es ergibt sich für die beiden höheren Spannungen aus dem Verhältnis der Ionisationsströme und dem Luftwert von Eisl (l. c.)

$$\varepsilon_{Ne} = 27{,}0 \pm 0{,}6 \text{ Elektronenvolt pro Ionenpaar.}$$

Die entsprechenden Messungen mit Argon sind wegen des größeren Absorptionskoeffizienten bis zu einer Spannung von 4 kV ausgedehnt und umfassen die Werte 2,0, 2,5, 3,0 und 4,0 kV. Bei den ersten drei Spannungen wird die K-Grenze des Argons noch nicht angeregt. Für 4 kV konstante Gleichspannung werden etwa 40% der Energie der Bremsstrahlung von Quanten gebildet, deren Wellenlänge kleiner als 3,86 Å ist, und die also die K-Grenze anregen. Durch die Filterung verschiebt sich das Verhältnis noch weiter zugunsten der kurzen Wellen. Bei 4 kV werden noch 95% der Strahlung von der luftgefüllten Kammer absorbiert. Die Ionisationsströme sind auf 100% umgerechnet. Das Ergebnis ist in der Tabelle 2 niedergelegt.

Tabelle 2.

Spannung an der Röhre kV	$\frac{J_A}{J_{Luft}} = \frac{\varepsilon_{Luft}}{\varepsilon_A}$
2,0	1,35
2,5	1,31
3,0	1,31
4,0	1,32

Diese Messungen schließen sich also an den von Crowther und Orton (l. c.) bei Cu K_α-Strahlung gefundenen Wert von 1,32 gut an, während die Gaertnersche Angabe bei derselben Strahlung mit 1,23 tiefer liegt.

Aus $J_A : J_{Luft}$ errechnet sich

$$\varepsilon_A = 24{,}6 \pm 0{,}7 \text{ Elektronenvolt pro Ionenpaar.}$$

Dieser Wert ist also unterhalb $\lambda_{eff} = 8$ Å von der Wellenlänge unabhängig und ändert sich insbesondere beim Überschreiten der K-Kante nicht.

Die relative Ionisation sowohl von Neon wie von Argon steigt bei den kleinsten verwendeten Spannungen in gleichem Maße etwas an. Dieses Ergebnis legt den Schluß nahe, daß hier der Energieverbrauch pro Ionenpaar in Luft größer zu werden beginnt.

§ 2. Deutung der Werte. In Edelgasen können bewegte Elektronen ihre Energie abbauen 1. durch elastische Zusammenstöße mit den Gasatomen, 2. durch Anregung, 3. durch Ionisierung (einfache und mehrfache Ionisierung in einem Akt, unter Umständen gleichzeitige Anregung der Funkenspektren). Ist die Ionisierungsspannung wesentlich kleiner als das durchlaufene Spannungsgefälle des stoßenden Elektrons, so kann das abgelöste Elektron ebenfalls kinetische Energie mitbekommen. Doch ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß beide Elektronen sich annähernd gleichmäßig in den Energieüberschuß teilen, viel kleiner als für den Fall, daß eines von ihnen den überwiegenden Anteil erhält. Sekundärelektronen mit einer Geschwindigkeit von einigen Volt sind am häufigsten. Man entnimmt das z. B. Kurven einer Arbeit von Van Atta[1]). In Gasgemischen kann durch Umladung die Ionisation von einer Komponente auf die andere übertragen werden, und zwar um so leichter, je kleiner die Differenz der Ionisierungspotentiale ist. Ferner kann die Ionisierung einer Komponente durch in metastabilen Anregungszuständen befindliche Atome der anderen eine Rolle spielen.

Die bei den elastischen Zusammenstößen auftretenden Verluste können immerhin gerade bemerkbar sein. Z. B. ist das Massenverhältnis von Elektron zu Argonatom rund $2 \cdot 10^{-5}$. Ein 1000 Volt-Elektron erzeugt in Argon 1000 : 24,6, d. h. etwa 40 Ionenpaare. Nimmt man an, daß im Mittel auf 20 Zusammenstöße bei dieser Elektronengeschwindigkeit ein Ionisationsprozeß kommt, so erfährt das Elektron 800 elastische Zusammenstöße[2]). Im ganzen gibt es dabei an die Atome die Energie E ab:

$$E = 800 \cdot (1000 : 2)\, 2 \cdot 2 \cdot 10^{-5} = 16 \text{ Elektronenvolt.}$$

Das Wichtigste sind für die Energiebilanz die Prozesse mehrfacher Ionisation in einem Akt, und es wird sich zeigen, daß die Berücksichtigung dieser Prozesse allein schon zu einer größenordnungsmäßig richtigen Berechnung von ε führt, während alle anderen Energie verbrauchenden Vorgänge nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Durch massenspektroskopische Untersuchungen hat Bleakney[3]) in Neon und Argon folgende Spannungen in Elektronenvolt für mehrfache Ionisierung gemessen:

A^+	A^{2+}	A^{3+}	A^{4+}	A^{5+}	Ne^+	Ne^{2+}	Ne^{3+}
$15{,}7 \pm 0{,}1$	$44{,}0 \pm 0{,}5$	88 ± 1	258 ± 3	< 500	$21{,}5 \pm 0{,}1$	$63{,}0 \pm 0{,}5$	$125{,}0 \pm 1{,}0$

[1]) L. C. Van Atta, Phys. Rev. **38**, 876, 1931.
[2]) Von Anregungen ist bei dieser Schätzung abgesehen.
[3]) W. Bleakney, ebenda **36**, 1303, 1930.

Weiterhin hat Bleakney (l. c.) auch die Anteile der verschiedenen Ionisationsgrade an der Gesamtionisation bestimmt. Die Ergebnisse für Neon und Argon sind in den Fig. 2 und 3 wiedergegeben, in denen auf der Abszisse die Elektronengeschwindigkeiten in Volt stehen, während auf der Ordinate die prozentualen Anteile der verschiedenen Ionisationsprodukte an der Gesamtionisation aufgetragen sind.

Aus diesen Kurven werden wir nun in folgender Weise die mittlere Ionisierungsspannung für die verschiedenen Elektronengeschwindigkeiten

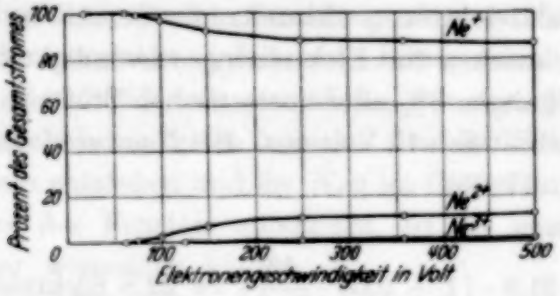


Fig. 2.

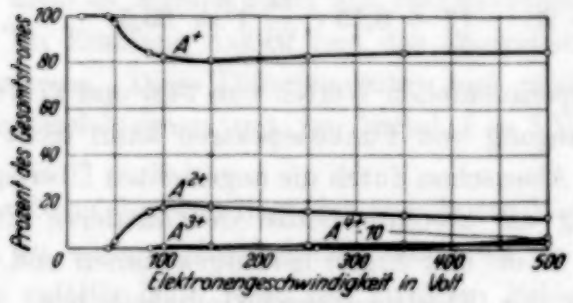


Fig. 3.

Fig. 2 und 3. Die prozentualen Anteile mehrfach geladener Ionen am gesamten Ionisationsstrom (nach Bleakney).

berechnen. Beträgt der prozentuale Anteil der i-fachen Ionisation p_i, die entsprechende Spannung V_i, so ist die mittlere Ionisationsspannung V_m:

$$V_m = \frac{p_1 V_1 + p_2 V_2 + \cdots}{100} = \frac{1}{100} \sum_1^n p_i V_i.$$

Z. B. erhält man für Argon folgende Werte:

Elektronengeschwindigkeit	150	200	300	400	500 Elektronenvolt
V_m	21,9	21,8	20,7	21,8	21,7 „

Diese Zahlen sind ziemlich gut konstant und liegen nur noch 15% unter dem experimentellen ε_A. Für Geschwindigkeiten über 500 Volt kann man nur indirekte Schlüsse ziehen.

Die Wahrscheinlichkeit der Ionisierung eines Atoms der Ionisationsspannung V_i ist dem Quadrat der Elektronengeschwindigkeit v umgekehrt

proportional, wenn $v^2 \gtrsim \frac{2 \cdot e \cdot V_i}{m}$ ist [Bethe[1])]. Macht man die plausible Annahme, daß diese Abhängigkeit auch für mehrfache Ionisationen gilt, so müssen bei hinreichend hohen Elektronengeschwindigkeiten die Anteile p_i konstant werden. In der Tat ist ein solcher Verlauf in den Fig. 2 und 3 bereits deutlich, besonders bei Neon oberhalb 300 Volt.

Für Neon wird die mittlere Ionisierungsspannung aus den Anteilen der mehrfachen Ionisationen errechnet zu 28 Elektronenvolt.

Nunmehr sind noch die Verluste durch Anregung und die kinetische Energie der Sekundärelektronen einzusetzen. Gemäß den Messungen von Renninger (l. c.) machen für Elektronengeschwindigkeiten von 500 Volt bei Argon die Anregungen 8% aller unelastischen Stöße mit einem Energieverlust von durchschnittlich 12 Volt aus. Bei Neon sind die entsprechenden Zahlen 15% bzw. 17 Volt.

So erhält man:

$$\varepsilon'_{\text{Argon}} > 21{,}8 \cdot \left(1 + 0{,}08 \cdot \frac{12}{21{,}8}\right) = 22{,}8 \text{ Elektronenvolt},$$

$$\varepsilon'_{\text{Neon}} > 28 \cdot \left(1 + 0{,}15 \cdot \frac{17}{28}\right) = 30{,}5 \quad \text{„}$$

gegenüber den experimentellen Werten von 24,6 und 27 Volt. Der Einfluß gleichzeitiger Anregung von Funkenspektren kann nicht quantitativ angegeben werden. Aber schon durch die angestellten Überlegungen ist 1. mit guter Annäherung die absolute Größe des mittleren Energieverbrauchs pro Ionenpaar in Neon und Argon herausgekommen und 2. auch die Unabhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit bzw. der Wellenlänge für hinreichend hohe Spannungen erklärt.

§ 3. Diskussion der Genauigkeit. Die Zahlenwerte hängen in erster Linie von $\varepsilon_{\text{Luft}}$ ab. Die unterstellten Messungen von Eisl (l. c.) sind mit großer Elektronenenergie ausgeführt und dürften recht genau sein. Eisl gibt als Fehler $\pm$ 1,5% an.

Die Fehler in der Messung der Ionisationsströme sind im vorliegenden Falle kleiner als 1%.

Inwieweit durch die Elektronenemission des Cellophanfensters der Ionisationskammer eine Fälschung der Ionisationsströme eintreten kann, ist leicht abzuschätzen. Der Fehler sei berechnet für den vereinfachten Fall, daß die Hälfte der im Fenster ausgelösten Photoelektronen in der Primärstrahlrichtung fliegt. Es sei μ der Absorptionskoeffizient des Cellophans für die Röntgenstrahlung, α der für die Elektronen, d die Dicke des

[1]) H. Bethe, Ann. d. Phys. 5. 325, 1930.

Fensters mit 0,001 cm. In einer Tiefe x unter der Oberfläche des Fensters wird längs $\mathrm{d}x$ der Bruchteil $\mathrm{d}E = E_0 \cdot e^{-\mu x} \mu \mathrm{d}x$ der einfallenden Röntgenstrahlenenergie E_0 in Photoelektronenenergie verwandelt. Hiervon kommt ein Teil in die Kammer, der sicher kleiner ist als $\frac{1}{2} \cdot E_0 \mu e^{-\mu x} e^{-(d-x)\alpha} \mathrm{d}x$. Aus dem ganzen Fenster kommt also sicher weniger in die Kammer als

$$E = \frac{1}{2} E_0 e^{-\alpha d} \mu \int_0^d e^{-(\mu-\alpha)x} \mathrm{d}x = \frac{1}{2} \frac{\mu}{\alpha - \mu} E_0 \cdot e^{-\alpha d} \cdot (e^{(\alpha-\mu)d} - 1).$$

Für die kurzwelligste verwendete Strahlung ist $\mu \approx 10^2$, $\alpha \approx 10^5$. Hieraus folgt, daß von der gesamten einfallenden Röntgenstrahlenenergie weniger als $\frac{1}{2} \cdot 10^2 \cdot 10^{-5}$ oder 0,05% als zusätzliche, aus dem Fenster stammende Ionisierung in Erscheinung treten können. Da die Elektronen unter allen möglichen Winkeln entstehen und ihr Weg im Cellophan tatsächlich größer ist als der Dicke des Fensters entspricht, ist die zusätzliche Ionisation sogar noch sicher wesentlich kleiner.

Die berechneten Werte für den Energieverbrauch pro Ionenpaar sind untere Grenzen, denn es wurden nicht alle energieverzehrenden Vorgänge berücksichtigt. Im Einklang damit liegt das theoretische ε_{Ar} etwa 7% unter dem gemessenen. Diese Differenz rührt zum größten Teil von den langsamen Sekundärelektronen mit im Mittel 1 — 3 Volt Geschwindigkeit her.

Im Falle des Neon dagegen liegt der berechnete Wert 11% über den gemessenen. Es ist wenig wahrscheinlich, daß etwa die Bleakneyschen (l. c.) Unterlagen zufällig beim Neon mit größeren Fehlern behaftet sind, vielmehr liegt eine andere Deutung nahe. Neon besitzt zwei metastabile Terme mit Anregungsenergien von 16,6 und 16,7 Volt. Diese Energie reicht aus, um verschiedene als Verunreinigungen in Betracht kommende Gase, insbesondere N_2 und O_2, zu ionisieren. Da es wegen des Cellophanfensters und der Bernsteinisolation nicht möglich war, die Ionisationskammer regelrecht zu entgasen, ist sicher mit mindestens spurenweiser Anwesenheit von fremden Gasen im Neon zu rechnen. Nun ist, wie Penning[1]) gezeigt hat, die Wahrscheinlichkeit der Vernichtung eines metastabilen Neonzustandes beim Zusammenstoß mit einem normalen Neonatom etwa 10^{-5} und infolgedessen selbst bei Verunreinigungsgraden von unter 1% noch eine beträchtliche Wahrscheinlichkeit der Ionisierung durch die metastabilen Zustände gegeben. Es ist also anzunehmen, daß der gemessene Wert durch solche Sekundärprozesse gefälscht ist und der mittlere Energie-

[1]) F. M. Penning, ZS. f. Phys. **46**, 335, 1928.

verbrauch pro Ionenpaar in ganz reinem Neon etwas über 30 Elektronenvolt liegen wird. Zu erwähnen ist noch die Möglichkeit der Elektronenemission beim Auftreffen der metastabilen Atome auf die Kammerwände. Wegen des hohen Druckes kommt indessen hier nur eine sehr dünne Zone dicht am Eintrittsfenster in Frage.

Beim Argon liegt die Anregungsenergie metastabiler Zustände bei 11,5 Volt, so daß Ionisierung von Verunreinigungen nicht zu befürchten ist.

Verfasser dankt Lindes Eismaschinenfabrik, Höllriegelskreuth, für die Überlassung von Argon und den Herren Dr. Siedler und Dr. Bungartz, I. G. Farben, Griesheim a. M., für die Überlassung von Neon wärmstens.

Frankfurt a. M., Universitätsinstitut f. angew. Physik, 20. April 1933.

Nichtkanonische Transformationen und das elektromagnetische Feld.

Von **Georg Rumer** in Moskau.

(Eingegangen am 24. April 1933.)

Die Transformationstheorie wird erweitert. Das Coulombsche Feld ergibt sich in erster Näherung.

1. Es ist unbefriedigend, daß die übliche Vorschrift, das elektromagnetische Feld zu berücksichtigen, in die Quantenmechanik aus der klassischen Theorie übernommen werden muß, und sich nicht aus den Prinzipien der neuen Mechanik ableiten läßt. Die Vorschrift lautet: Man ersetze die Viererimpulse p_i durch die verallgemeinerten Viererimpulse

$$p_i \to P_i = p_i + \frac{e}{c}\varphi_i \qquad (\varphi_i = \text{Vektorpotentiale}).$$

Dies ist aber, abgesehen von einem speziellen Falle, keine kanonische Transformation. Damit es der Fall ist, muß

$$\sum P_i \mathrm{d}q_i - \sum p_i \mathrm{d}q_i = \frac{e}{c}\sum \varphi_i \mathrm{d}q_i$$

ein totales Differential sein, was nur wegen $\frac{\partial \varphi_i}{\partial q_k} - \frac{\partial \varphi_k}{\partial q_i} = 0$ bei Abwesenheit des Feldes zutrifft. Daß eine Umeichung des Feldes in der Quantenmechanik durch eine kanonische Transformation bewirkt wird, haben als erste V. Fock und H. Weyl bemerkt.

Der Sachverhalt legt den Gedanken nahe, die klassische Vorschrift durch nichtkanonische Transformationen zu ersetzen. Das heißt aber, die Transformationstheorie auf *Dehnungen* im Hilbertraum zu erweitern. Eine Dehnung verändert das Eigenwertsspektrum, aber genau dasselbe tut ein äußeres Feld.

Es sei H der Energieoperator für eine freie Partikel. Wir führen eine nichtkanonische Transformationsdehnung D ein

$$H' = D^* H D.$$

Der Operator H' hat andere Eigenwerte als der Operator H, da D kein unitärer Operator ist.

2. Wir wollen die Dehnung bestimmen, welche der feldfreie Energieoperator erfahren muß, damit er in den Operator für die Bewegung im Coulombfeld transformiert wird. Dabei beschränken wir uns auf infinitesimale Hermitesche Dehnungen.

Setzen wir also $D^* = D = 1 + \lambda\beta$, wo λ einen kleinen Parameter bedeutet, dessen höhere Potenzen vernachlässigt werden. Es soll also gelten

$$(1 + \lambda\beta)\, H\, (1 + \lambda\beta) = H - \frac{Z e^2}{r} \qquad (Z = \text{Kernladung}), \tag{1}$$

wo H den Diracschen Operator der kinetischen Energie in Polarkoordinaten bedeutet,

$$H = c\omega \left(p_r + \frac{i h K \alpha_4}{r} \right) + \alpha_4 \mu c^2,$$

wo K ein Operator ist, der wie eine Zahl behandelt werden kann

$$\omega = \alpha_1 \frac{x}{r} + \alpha_2 \frac{y}{r} + \alpha_3 \frac{z}{r},$$

$\omega\alpha_4 + \alpha_4\omega = 0,$
$\omega p_r - p_r\omega = 0,$ $\quad h =$ durch 2π dividiertes Wirkungsquantum.

Aus (1) folgt

$$\lambda\, (\beta H + H\beta) = -\frac{Z e^2}{r}.$$

Diese Gleichung wird befriedigt, wenn für β die folgenden Vertauschungsrelationen gelten:

$$\beta p_r - p_r \beta = 0,$$
$$\beta\omega + \omega\beta = 0,$$
$$\beta\alpha_4 + \alpha_4\beta = 0,$$
$$\lambda\, (\beta\omega\alpha_4 + \omega\alpha_4\beta) = \frac{Z}{K} \cdot \frac{e^2}{h \cdot c} \cdot i.$$

Aus diesen berechnen sich leicht λ und β zu

$$\lambda = \frac{Z \cdot e^2}{h c}, \qquad \beta = -\frac{i\omega\alpha_4}{2K}.$$

Die gesuchte infinitesimale Dehnung lautet also:

$$D = 1 - \frac{Z}{K} \cdot \frac{e^2}{hc} \cdot \frac{1}{2}\, i\omega\alpha_4.$$

Wir sehen, daß unsere Theorie imstande ist, das Coulombsche Feld in erster Näherung zu liefern. Die Spaltung der Energie in den kinetischen und den potentiellen Bestandteilen ist nur berechtigt, wenn die Zahl $\frac{Z e^2}{hc}$ klein ist. Man müßte also bei großen Z Abweichungen gegenüber der Sommerfeldschen Feinstrukturformel erwarten.

3. Es soll noch hervorgehoben werden, daß die hier dargelegte Erweiterung der Transformationstheorie durchaus dem Wesen der allgemeinen

Relativitätstheorie entspricht. Soll das Eigenwertsproblem gegenüber beliebigen affinen Transformationen im Hilbertraum invariant sein, so muß es kovariant geschrieben werden

$$\sum_{\nu} H_{\mu\nu} x^{\nu} = \lambda x_{\mu},$$

wo $H_{\mu\nu}$ immer die kinetische Energie bedeutet. Das äußere Feld wird durch die metrische Vorschrift

$$x_{\mu} = \sum_{\nu} G_{\mu\nu} x^{\nu}$$

gegeben. Ist $G_{\mu\nu}$ der Einheitsoperator, so bedeutet es Abwesenheit des Feldes.

Das Eigenwertsproblem lautet also

$$\sum_{\nu} (H_{\mu\nu} - \lambda G_{\mu\nu}) x^{\nu} = 0.$$

Es sollen die Eigenwerte der kinetischen Energie in bezug auf den Feldoperator G bestimmt werden. Durch eine affine Transformation A lassen sich zwei Operatoren auf Hauptachsen bringen

$$A^{*} H A, \; A^{*} G A.$$

Die Transformation A setzt sich aber zusammen aus der besprochenen Dehnung D und einer gewöhnlichen unitären Drehung U

$$A = D U$$

(Übergang von der q-Darstellung zu der E-Darstellung).

Eine ausführliche Note über diesen Gegenstand wird demnächst in der Physikalischen Zeitschrift der Sowjetunion erscheinen.

Moskau, April 1933, Physikalisches Forschungsinstitut der Universität.

Über den Starkeffekt im Kryptonspektrum.

Von **Nils Ryde** in Lund.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 24. April 1933.)

Es wird über eine experimentelle Untersuchung über den Starkeffekt im Kryptonspektrum berichtet, bei der die Lo Surdosche Methode verwendet wurde. Es wurden Feldstärken bis 125 kV/cm benutzt, wobei mehr als 100 vom Felde mehr oder weniger beeinflußte Linien innerhalb des Wellenlängengebiets λ 6500 bis λ 3900 Å beobachtet worden sind. Sämtliche im elektrischen Felde verschobene Linien gehören zu dem Bogenspektrum; bei den Funkenlinien war kein Einfluß des Feldes nachweisbar. Im Vergleich mit den Termen des Argonbogenspektrums zeigen die entsprechenden Terme des Kryptonbogenspektrums sowohl in qualitativer wie in quantitativer Hinsicht ziemlich große Ähnlichkeit betreffs der Wirkung des Feldes, während auch charakteristische Unterschiede vorhanden sind. Die Termwerte werden im allgemeinen durch das Feld vergrößert; nur sechs der untersuchten d-Terme und einer der untersuchten p-Terme werden im Felde kleiner. Mehrere Terme werden in eine größere Anzahl Teilterme als die entsprechenden Terme des Neon- und Argonspektrums aufgespalten. Die Abhängigkeit der Termverschiebung von der Feldstärke ist bei der Mehrzahl der untersuchten d-, p- und s-Terme eine quadratische. Eine Anzahl Kombinationslinien erscheinen auf den Spektrogrammen.

Da die jetzt sehr vollständige Analyse der höheren Edelgasspektren eine weitgehende Ähnlichkeit der einzelnen Spektren gezeigt hat, aber auch bestimmte individuelle Eigenschaften der Spektren, die beim Aufstieg in der Serie sukzessive entwickelt werden, würde ein Studium der von elektrischen Feldern beeinflußten Edelgasspektren teils geeignetes Material zur Untersuchung mehrerer unaufgeklärter Züge des Starkeffektes liefern, teils umgekehrt für die Kenntnis der Anomalien der normalen Spektren von Bedeutung sein. Der Einfluß des elektrischen Feldes auf das Neon- und Argonspektrum ist früher Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, aber das Kryptonspektrum scheint in dieser Hinsicht bisher nicht untersucht zu sein. Deshalb sind die im folgenden zu beschreibenden Versuche angestellt worden.

Die experimentellen Anordnungen sind in wesentlichen Zügen denjenigen gleich, die ich früher für Untersuchungen über den Starkeffekt im Neon-[1]) und Argonspektrum[2]) verwendet habe. Das Entladungsrohr aus Quarz vom Lo Surdoschen Typus wurde mit Stromstärken zwischen

---

[1]) N. Ryde, ZS. f. Phys. **71**, 124, 1931.
[2]) N. Ryde, ebenda **77**, 515, 1932.

0,7 und 4,0 mA bei Spannungen bis 18,5 kV betrieben. Die Spannung wurde mit einem Hochspannungsvoltmeter nach Starke und Schroeder (Type AW, für maximal 80 kV) gemessen. Während jeder Aufnahme wurde sowohl Spannung wie Stromstärke möglichst genau konstant gehalten. Das verwendete Kryptongas war teils von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A.-G., teils durch Adam Hilger, Ltd., geliefert. Beide Gasmengen zeichneten sich durch große Reinheit aus und es konnte bei der spektroskopischen Analyse des Lichtes der ersten Kathodenschicht keine Spur von Verunreinigungen beobachtet werden. Dem Kryptongas wurden sehr kleine Mengen Wasserstoff beigemengt, der für die Feldstärkebestimmung diente.

Zur spektralen Analyse der Strahlung wurde teils ein großer Glasprismenspektrograph benutzt, der früher beschrieben worden ist[1]) und der eine Dispersion von 18,2 Å/mm bei λ 4861 (H_β) und 10,4 Å/mm bei λ 4340 (H_γ) hat, teils ein Gitterspektrograph mit ebenem Gitter, auch früher beschrieben[2]), bei dem die Dispersion in der zweiten Ordnung, in der der Spektrograph hauptsächlich verwendet wurde, etwa 14 Å/mm betrug. Die erste Kathodenschicht der Entladung wurde mit geringer Vergrößerung stigmatisch mittels eines Zeissschen Tessars auf dem Spalt des Spektrographen abgebildet. Für die Analyse des Polarisationszustandes war in den Strahlengang ein Wollastonprisma eingeführt. Die Belichtungszeiten betrugen 2 bis 4 Stunden. Die verwendeten photographischen Platten waren teils Imperial 1200-Platten, teils Eisermann ultra rapid- und Ilford special rapid panchromatic-Platten.

Es wurden eine große Menge Aufnahmen unter Variation von Stromstärke und Rohrspannung gewonnen. Aus den besten Platten wurden sechs Platten ausgewählt, die eine Reihe von verschiedenen maximalen Feldstärken von etwa 60 bis etwa 125 kV/cm entsprechen. Die Feldstärke wurde aus der Aufspaltung der Balmerlinien des Wasserstoffs bestimmt. Bei jedem Paar der stärkeren Komponenten dieser Linien wurde der größte Abstand derselben gemessen und daraus die entsprechende Feldstärke berechnet. Von den in solcher Weise erhaltenen Werten wurden Mittelwerte gebildet. Der Fehler der Mittelwerte dürfte 1% nicht übersteigen, ist aber wahrscheinlich meistens viel kleiner. Die Vermessung der Platten wurde in der Weise ausgeführt, daß die Wellenlängen der Kryptonlinien an der Stelle maximaler Feldstärke gegen die stärkeren, interferometrisch gemessenen Kryptonbogenlinien oder gegen die stärkeren Linien des ersten

[1]) K. Sjögren, ZS. f. Phys. 77, 290, 1932.
[2]) N. Ryde, l. c.

Kryptonfunkenspektrums, das auch lichtstark auf den Platten erschien, bestimmt wurden.

Das erste Spektrum des Kryptons ist vor allem von W. F. Meggers, T. L. de Bruin und C. J. Humphreys ausgemessen und analysiert worden[1]). Die Analyse ist von E. Rasmussen fortgesetzt und vervollständigt[2]). Wie theoretisch zu vermuten war, ist das Spektrum ganz analog dem Neon- und Argonspektrum aufgebaut. Wegen der Schwierigkeit, die experimentell bestimmten Terme mit den theoretisch abgeleiteten zu identifizieren, wurden bei der Analyse die empirischen Terme mit Bezeichnungen versehen, die denjenigen, die von Paschen bei der Analyse des Neonspektrums eingeführt wurden, analog sind. Diese Bezeichnungen werden auch im folgenden verwendet. Das Funkenspektrum des Kryptons ist von E. C. C. Baly[3]) ausgemessen.

In den Tabellen 1 bis 6 sind die Verschiebungen (in cm^{-1}) der vom elektrischen Felde beeinflußten Linien bei verschiedenen Feldstärken angegeben. Es sind Verschiebungen sowohl an den Linien der Hauptserien, $1\,s - n\,p$, wie an den Linien der scharfen und diffusen Nebenserien, $2\,p - n\,s$, bzw. $2\,p - n\,d$, beobachtet worden. Auch einige Linien des Typus $1\,s - n\,f$, die beim Krypton teilweise in das sichtbare Spektralgebiet rücken, erscheinen verschoben auf den Spektrogrammen und sind ausgemessen. Bei allen diesen Linientypen kann angenommen werden, daß der Grenzterm von elektrischen Feldern der verwendeten Stärke unbeeinflußt bleibt. Somit gibt die Linienverschiebung, in Wellenzahlen gemessen, zugleich die Veränderung der Lauftermwerte an. Die Linien werden im allgemeinen in polarisierte Komponenten aufgespalten, und zwar ist die Zahl der beobachteten Komponenten größer als im Argon- und vor allem Neonspektrum. Nach einer kürzlich erschienenen Untersuchung über den Starkeffekt im Xenonspektrum[4]) spalten die Xenonlinien im allgemeinen in eine noch größere Anzahl Teilkomponenten auf. Somit ist dies eine Eigenschaft, die beim Aufstieg in der Edelgasreihe von Neon bis Xenon immer mehr ausgeprägt wird. Die größte Anzahl beobachteter Komponenten einer individuellen Linie ist im Kryptonspektrum fünf, was einer Aufspaltung in mindestens drei Terme entspricht. Dies ist an den Linien $2\,p_9 - 7\,d_4'$ und $1\,s_2 - 5\,X$ wahrgenommen, die beide in drei s- und zwei p-Komponenten

[1]) W. F. Meggers, T. L. de Bruin u. C. J. Humphreys, Bur. of St. Journ. of Res. **3**, 129, 1929; **7**, 643, 1931.

[2]) E. Rasmussen, ZS. f. Phys. **73**, 779, 1932 und Kopenhagener Diss. 1932.

[3]) E. C. C. Baly, Phil. Trans. (A) **202**, 183, 1903.

[4]) H. W. Harkness u. J. F. Heard, Proc. Roy. Soc. London (A) **139**, 416, 1933.

Tabelle 1. (Maximale Feldstärke 63,6 kV/cm.)

	$3p_3$			$3p_4$		$5p_5$		$5p_6$			$6p_6$	
	s	s	p	s	p	s	p	s	s	p	s	p
$1s_2$			+ 10,3	— 2,7	— 1,8							
$1s_3$	+ 7,3	+ 11,1	+ 13,3	— 5,6	— 4,8	— 12,8	— 12,7	— 13,8	— 8,9	— 8,5	— 32,8	— 32,8

	$7p_9$			$5p_{10}$		$6p_{10}$	
	s	p		s	p	s	p
$2p_9$	— 71,9	— 71,2	$1s_2$	— 8,7	— 8,2		
			$2p_{10}$	— 9,5	— 8,4	— 24,4	— 18,0

	$5s_4$			$6s_4$				$5s_5$		$6s_5$			
	s	p		s	s	p	p	s	p	s	s	p	p
$2p_9$	— 8,3	— 6,7	$2p_7$	— 16,5		— 22,0		$2p_8$	— 8,4	— 4,2	— 43,2	— 32,5	— 43,0	— 33,0
$2p_{10}$	— 8,4	— 8,2	$2p_8$	— 22,2	— 17,7	— 21,9	— 17,5	$2p_9$	— 6,8	— 7,1				
								$2p_{10}$	— 7,5	— 9,2		— 19,3	— 24,2	

	$7s_5$	
	s	p
$2p_8$	— 29,3	

	$6d_1'$			$7d_1'$			$6d_1''$			$7d_1''$			$6d_3$	
	s	*p*		*s*	*p*		*s*	*p*		*s*	*p*		*s*	*p*
$2p_8$	− 8,5	− 7,7	$2p_6$	− 26,2	− 26,8	$2p_{10}$	− 19,9	− 20,4	$2p_7$	− 24,4	− 26,9	$2p_{10}$	+ 4,9	− 0,2
$2p_9$	− 7,8	− 7,6	$2p_9$	− 29,8	− 29,4									

	$7d_3$			$8d_3$		$7d_4$		$9d_4$			$6d_5$	
	s	*p*		*s*	*p*	*s*	*p*	*s*	*p*		*s*	*p*
$2p_{10}$	− 29,8		$2p_6$	− 40,3	− 38,9	− 19,6	− 18,9			$2p_{10}$	+ 2,2	+ 3,0
			$2p_8$	− 49,0		− 21,4	− 20,6	+ 12,2				

	$7d_5$			$8d_5$			$6d_6$		$7d_6$			$8d_4'$	
	s	*p*		*s*	*p*		*s*	*p*	*s*	*p*		*s*	*p*
$2p_{10}$	+ 18,0	+ 18,0	$2p_6$	− 23,2		$2p_{10}$	+ 1,1	+ 2,0	+ 6,1	+ 5,9	$2p_9$	− 41,0	

	$4s_1''$				$4s_1'''$		$4s_1''''$	
	s	*s*	*p*		*s*	*p*	*s*	*p*
$2p_{10}$	− 12,2	− 7,7	− 7,1	$2p_8$	+ 8,0	− 6,2	− 6,1	− 7,1

	5 *X*			5 *Y*		5 *Z*	
	s	*s*	*p*	*s*	*p*	*s*	*p*
$1s_2$	− 14,5	− 11,3	− 11,5	− 12,4	− 13,3	− 3,9	− 4,3

Tabelle 2. (Maximale Feldstärke 80,5 kV/cm.)

	$3p_3$			$3p_4$		$5p_5$			$6p_8$			$6p_9$	
	s	s	p	s	p	s	p		s	p		s	p
$1s_2$	+ 9,9	+ 16,5	+ 16,9	− 5,3	− 3,7	− 19,2	− 19,2	$2p_8$	− 47,2	− 47,0	$2p_9$	− 47,0	− 45,7
$1s_3$	+ 12,5			− 4,1	− 5,8								

	$5p_{10}$			$6p_{10}$	
	s	s	p	s	s
$1s_2$	− 13,3		− 12,8		
$2p_{10}$	− 14,5		− 14,6	− 39,2	− 27,1

	$5s_4$			$6s_4$			$5s_5$			$6s_5$			
	s	p		s	p		s	p		s	s	p	p
$2p_{10}$	− 17,5	− 17,9	$2p_8$	− 37,5	− 37,6	$2p_{10}$	− 14,3	− 16,3	$2p_8$	− 62,8	− 43,8	− 64,3	− 43,2
									$2p_{10}$	− 29,7	− 38,2		− 41,1

	$7s_5$	
	s	p
$2p_6$	− 45,3	
$2p_8$	− 44,4	
$2p_9$	− 48,8	

	$6d_1''$			$7d_1''$		$6d_3$		$7d_3$	
	s	*s*	*p*	*s*	*p*	*s*	*p*	*s*	*p*
$2p_{10}$	−29,2	−16,2	−28,9	$2p_8$ −45,1	−44,6	$2p_{10}$ +6,5	−1,5	−47,3	

	$8d_3$		$10d_3$		$7d_4$		$9d_4$	
	s	*p*	*s*	*p*	*s*	*p*	*s*	*p*
$2p_7$ $2p_8$	−88,9 −88,9		$2p_6$ −87,7		$2p_8$ −35,7	−35,5	+13,2	

	$7d_4'$				$8d_4'$		$6d_5$		$7d_5$	
	s	*s*	*s*	*p*	*s*	*p*	*s*	*p*	*s*	*p*
$2p_9$	−26,0	−14,8	−7,5	−6,5	−73,7		$2p_{10}$ +3,5	+3,9	+23,4	+23,5

	$9d_5$		$6d_6$		$7d_6$		$4s_1''$		
	s	*p*	*s*	*p*	*s*	*p*	*s*	*s*	*p*
$2p_8$	−35,0		$2p_{10}$ +1,5	+2,0	+6,7	+6,5	−19,7	−11,6	−10,3

	$4s_1'''$			$4s_1''''$	
	s	*s*	*s*	*s*	*p*
$2p_8$	−14,6	−0,7	+6,9	−9,3	−9,6

	$5X$		
	s	*s*	*p*
$1s_2$	−20,6	−16,8	−16,4

Tabelle 3. (Maximale Feldstärke 90,3 kV/cm.)

Tabelle 3. (Maximale Feldstärke 90,3 kV/cm.)

	$3p_3$				$3p_4$		$5p_5$		$5p_{10}$	
	s	*s*	*p*		*s*	*p*	*s*	*p*	*s*	*p*
$1s_2$	+ 12,9	+ 19,3	+ 20,6	$1s_2$	− 6,1	− 3,8	− 24,0	− 22,6	− 17,0	− 15,9
				$1s_3$	− 5,5	− 6,3			− 15,6	

	$5X$		
	s	*s*	*p*
$1s_2$	− 22,3	− 18,4	− 17,8

Tabelle 4. (Maximale Feldstärke 94,1 kV/cm.)

	$3p_3$			$3p_4$			$6p_8$			$6p_9$		$7p_9$	
	s	*s*	*p*	*s*	*p*		*s*	*p*		*s*	*p*	*s*	*p*
$1s_2$	+ 14,4	+ 22,7	+ 22,4	− 6,0	− 3,8	$2p_8$	− 57,8	− 56,9	$2p_9$	− 66,9	− 65,6	− 128,3	

	$5p_{10}$			$6p_{10}$	
	s	*p*		*s*	*s*
$2p_6$	− 17,0	− 16,9	$2p_{10}$	− 48,1	− 27,0

	$7d_1''$			$6d_3$			$7d_4$			$7d_4'$				
	s	*p*		*s*	*p*		*s*	*p*		*s*	*s*	*s*	*p*	*p*
$2p_8$	− 57,3		$2p_{10}$	+ 8,1	− 1,2	$2p_8$	− 46,9	− 47,3	$2p_9$	− 33,3	− 20,1	− 9,4	− 19,4	− 10,6

	$6d_5$		$7d_5$		$6d_6$		$4s_1''$		
	s	*p*	*s*	*p*	*s*	*p*	*s*	*s*	*p*
$2p_{10}$	+ 4,7	+ 4,8	+ 28,8	+ 27,4	+ 2,3	+ 2,4	— 25,5	— 12,7	— 12,8

	$6s_4$					$5s_5$				$6s_5$	
	s	*s*	*p*	*p*		*s*	*s*	*p*		*s*	*p*
$2p_8$	— 51,7	— 40,7	— 52,2	— 38,9	$2p_{10}$	— 20,5	— 17,6	— 23,1	$2p_8$	— 81,1	— 81,1

	$5X$				
	s	*s*	*s*	*p*	*p*
$1s_2$	— 22,6	— 18,4	— 14,8	— 18,4	— 13,9

Tabelle 5. (Maximale Feldstärke 102,6 kV/cm.)

	$3p_3$				$3p_4$			$5p_5$		$5p_{10}$	
	s	*s*	*p*		*s*	*s*	*p*	*s*	*p*	*s*	*p*
$1s_2$	+ 15,8	+ 24,8	+ 24,6	$1s_2$	— 9,4	— 6,3	— 6,0	— 31,2	— 31,2	— 20,4	— 18,7
				$1s_3$		— 6,3	— 8,6			— 19,9	— 20,4

	$5X$			$5Y$	
	s	*s*	*p*	*s*	*p*
$1s_2$	— 24,7	— 21,0	— 20,3	— 25,0	— 26,0
$1s_3$		— 20,9	— 24,3		

Tabelle 6. (Maximale Feldstärke 125,5 kV/cm.)

	$3p_3$			$3p_4$			$4p_5$		$5p_5$	
	s	*p*		*s*	*s*	*p*	*s*	*p*	*s*	*p*
$1s_2$	+ 22,2	+ 32,2	$1s_2$	— 16,6	— 12,4	— 11,5	— 8,0	— 7,6	— 42,8	— 42,6
			$1s_3$		— 11,8	— 15,1				

	$4p_6$			$6p_8$			$6p_9$			$7p_9$			$4p_{10}$	
	s	*p*		*s*	*p*		*s*	*p*		*s*	*p*		*s*	*p*
$1s_2$	— 7,9	— 5,7	$2p_8$	— 96,5		$2p_9$	— 92,4	— 90,1	$2p_9$	— 194,7		$1s_2$	— 5,8	— 4,7

	$5p_{10}$			$6p_{10}$	
	s	*p*		*s*	*p*
$1s_2$	— 31,5	— 30,1	$2p_{10}$	— 87,9	— 39,9
$2p_{10}$	— 33,5	— 31,3			

	$6s_4$			$5s_5$			$6s_5$	
	s	*p*		*s*	*p*		*s*	*p*
$2p_8$	— 105,2	— 93,5	$2p_9$	— 44,9	— 44,9	$2p_8$	— 123,6	— 118,8
			$2p_{10}$	— 35,0	— 46,9			

	$7d_1''$			$6d_3$			$9d_4$			$7d_4'$			
	s	*p*		*s*	*p*		*s*	*p*		*s*	*s*	*s*	*p*
$2p_7$	— 91,6		$2p_{10}$	+ 11,6	— 2,3	$2p_8$	+ 13,7		$2p_9$	— 64,0	— 42,2	— 24,5	— 40,5

	$4e_1''$		$7d_6$		$6d_6$		$7d_5$		$6d_5$		
	p	s	p	s	p	s	p	s	p	s	
$2p_{10}$	− 28,4	− 46,1		− 3,6	+ 4,5	+ 3,7	+ 28,9	+ 28,4	+ 8,2	+ 8,8	

	$4e_1'''$	
	p	s
$2p_8$	− 22,8	− 31,0

	$5Y$		$5X$	
	p	s	p	s
$1s_2$	− 34,3	− 34,2	− 26,1	

aufspalten. Sehr oft kommt eine Aufspaltung der Linien in eine p- und zwei s-Komponenten vor. Wie früher bei den Argonuntersuchungen gefunden, gilt auch hier, daß der Grenzterm, obwohl ohne Einfluß auf die Größe der Linienverschiebungen, doch die Zahl, die Intensität und den Polarisationszustand der Linienkomponenten beeinflußt. Die 2 p-Terme scheinen, wie oben bemerkt, vom Felde unverschoben zu sein, und an den 3 p-Termen sind merkliche Verschiebungen nur für 3 p_3 und 3 p_4 vorhanden, jener ziemlich stark gegen kleinere, dieser schwach gegen größere Wellenzahlen. Die übrigen untersuchten höheren p-Terme werden gegen wachsende Wellenzahlen verschoben. Die Größe der Verschiebungen steigt mit der Hauptquantenzahl stark an. Wie im Argonspektrum zeigen die s-Terme große Verschiebungen, die bisweilen sogar größer als diejenigen der d-Terme gleicher Hauptquantenzahl sind. Alle untersuchten s-Terme sind gegen längere Wellenzahlen verschoben. Die d-Terme werden im allgemeinen im Felde vergrößert. Dies gilt vor allem für die höheren Terme, während unter den niedrigeren Termen mehrere verkleinert werden.

Die Bestimmung der Verschiebungen bei verschiedenen Feldstärken ermöglicht, die Abhängigkeit der Termwerte von der Feldstärke anzugeben. Für die höheren p-Terme ist die Feldabhängigkeit quadratisch, während sich die niedrigeren Terme teils mit höherer (z. B. 3 p_4), teils mit niedrigerer (z. B. 3 p_3) Potenz der Feldstärke ändern. Sowohl die s- als auch die d-Terme werden im allgemeinen mit dem Quadrat der Feldstärke proportional verschoben, wie dies bei den entsprechenden Termen des Argonspektrums der Fall ist.

Doch gibt es hiervon bei den s- und d-Termen des Kryptons bestimmte Ausnahmen, z. B. $6\,s_4$ und $6\,d_3$, die stärker bzw. schwächer verschoben werden. Eine sehr merkwürdige Feldabhängigkeit zeigen die $7\,d_5$- und $7\,d_6$-Terme, die bei kleineren Feldstärken gegen kürzere Wellenzahlen verschoben werden, bis eine maximale Verschiebung erreicht ist, wo die Terme ihre Verschiebungsrichtung verändern, um darauf mit wachsender Feldstärke gegen längere Wellenzahlen zu gehen. Die maximale Verschiebung wird beim $7\,d_5$-Term bei der Feldstärke 110 kV/cm erreicht und beträgt dann etwa 30 cm^{-1}, während der $7\,d_6$-Term seine maximale Verschiebung, 6,5 cm^{-1}, bei 85 kV/cm Feldstärke hat. Der letztgenannte Term erreicht seine ursprüngliche Lage bei Abwesenheit äußerer Felder bei etwa 120 kV/cm Feldstärke. Der $7\,d_5$-Term nähert seinen anfänglichen Wert erst bei Feldstärken, die größer als die höchsten bei diesen Untersuchungen verwendeten sind. Dieser eigentümliche Effekt des Feldes ist an den Linien $2\,p_{10} - 7\,d_5$ und $2\,p_{10} - 7\,d_6$ beobachtet worden, die im Felde ohne Aufspaltung in Komponenten verschoben werden. Dieselbe Erscheinung ist auch im Xenon an einigen Komponenten der Linien $2\,p_8 - 7\,d_4'$ und $2\,p_9 - 7\,d_4$ samt an der unaufgespalteten Linie $2\,p_{10} - 6\,d_6$ des Xenonspektrums beobachtet[1]).

Unter dem Einfluß des elektrischen Feldes erscheinen eine Anzahl Kombinationslinien, von denen die meisten von $p - p$-Kombinationen herrühren. Unter diesen sind vorzüglich Linien des Typus $2\,p_i - n\,p_i$ wahrgenommen. Zwar gibt es einige Linien, die als $2\,p_i - n\,p_j$-Kombinationen $(i \neq j)$ gedeutet werden können, aber diese Deutung ist unsicher und kann nicht durch andere Kombinationen bestätigt werden. Von Kombinationen des Typus $p - f$, $p - g$, $p - h$ usw., die dem von elektrischen Feldern beeinflußten Neonspektrum ein charakteristisches Aussehen verleihen, sind fast keine beobachtet. Als Linien dieser Art müssen jedoch die Linien einer Gruppe (siehe Fig. 1), die an diejenigen des Neonspektrums erinnern, gedeutet werden. Kombinationslinien des Typus $s - d$ kommen nicht oft vor; es ist nur eine einzige Linie dieser Art mit Sicherheit beobachtet und identifiziert worden, nämlich λ 4368 Å $1\,s_4 - 4\,d_5$.

Eine merkliche Erscheinung kann an den Linien $1\,s_2 - 3\,p_3$ und $1\,s_3 - 3\,p_3$ beobachtet werden. Diese Linien, die gegen größere Wellenzahlen verschoben sind, verlieren mit wachsender Feldstärke stark an Intensität, während an der langwelligen Seite jeder Linie eine mit der Feldstärke stark an Intensität wachsende Linie erscheint. Diese Linie

[1]) H. W. Harkness u. J. F. Heard, l. c.

kann im feldfreien Raume nicht beobachtet werden und ist auch bei den Untersuchungen des normalen Spektrums nicht wahrgenommen. Analog auftretende Linien im ultravioletten Neonspektrum sind früher beschrieben[1]) worden, aber die Frage nach dem Ursprung dieser Linien blieb damals unaufgeklärt. Jetzt ist es möglich, die Verhältnisse zu klären. Betrachten wir z. B. die Kryptonlinie $1\,s_2 - 3\,p_3$. Die im elektrischen Felde auftretende Linie kann als $1\,s_2 - 5\,f$-Linie gedeutet werden, die zwar keine Kombinationslinie zu sein braucht, die aber ohne Feld eine sehr geringe Intensität hat. Diese Linie, die nach der Auswahlregel von Laporte zugelassen ist, entsteht nach Heisenberg durch Doppelsprünge, indem gleichzeitig ein Übergang zwischen einem p- und dem $1\,s$-Zustand und zwischen dem $5\,f$-Zustand und demselben p-Zustand stattfindet. Dem $5\,f$-Zustand entspricht ein Term von der Größe 4401,95, der früher nicht bekannt war. Die Linie $1\,s_2 - 3\,p_3$ hat bei Abwesenheit äußerer elektrischer Felder eine ziemlich große Intensität. Infolge des Feldes wird der Übergang von $3\,p$ bis $2\,p$ möglich, wodurch die Anzahl der Atome im $3\,p$-Zustande verkleinert wird. Deshalb verliert die Linie $1\,s_2 - 3\,p_3$ an Intensität. Gleichzeitig wird die Zahl der Atome im $2\,p$-Zustande vergrößert, was eine wachsende Intensität der $1\,s_2 - 5\,f$-Linie zur Folge haben muß. Analog können die entsprechenden im Neonspektrum auftretenden Linien gedeutet werden.

Die Spektralaufnahmen zeigen weiter mehrere Fälle von Intensitätsanomalien. So treten bei der Kreuzung zwischen einigen Linien eigentümliche Erscheinungen auf. Die Kombinationslinie $2\,p_9 - 7\,p_9$, die nach kleineren Wellenzahlen verschoben wird, nähert sich mit wachsender Feldstärke der nach größeren Wellenzahlen verschobenen Kombinationslinie $2\,p_8 - 7\,h$. Bei der maximalen Feldstärke in Fig. 1 sind die Linien einander bis auf einen sehr kleinen Abstand genähert. Bei dieser Feldstärke hat die $p - p$-Linie an Intensität verloren, während die $p - h$-Linie intensiver geworden ist. Zugleich erscheint zwischen den Linien noch eine Linie. Auf den Spektrogrammen mit höheren Feldstärken sind nicht so viele Einzelheiten zu beobachten. In Fig. 2, die einer größeren Feldstärke entspricht, ist die Kreuzung zwischen der $p - p$-Linie und sowohl der $p - h$-Linie als auch einer $p - g$-Linie sichtbar. Unmittelbar vor der Kreuzung verliert die $p - p$-Linie an Intensität, während in der Nähe des Kreuzungspunktes die Intensität sehr groß wird. Die Linie $2\,p_8 - 9\,d_5$, die früher wahrscheinlich wegen Koinzidenz mit λ 5228 Å nicht beob-

[1]) N. Ryde, l. c.

Tabelle 7.

Verschiebungen (in cm^{-1}) der Terme des Kryptonspektrums in einem elektrischen Felde von der Stärke 100 kV/cm.

	$n=3$	$n=4$	$n=5$	$n=6$	$n=7$	$n=8$
p_1						
p_2						
p_3	− 15,3 − 23,7					
p_4	+ 6,3 + 9,0					
p_5			+ 29,7			
p_6			+ 20,8 + 33,5			
p_7						
p_8				+ 59,0		
p_9				+ 63,5	+ 124,8	
p_{10}			+ 19,2 + 20,5	+ 57,0		
s_2						
s_3						
s_4			+ 17 + 20 + 27	+ 44,8 + 59,0	+ 66,5	
s_5			+ 20,2 + 26,5 + 23,7	+ 47,0 + 64,3	+ 69,2 + 75,1	
				+ 81,0 + 107,4		
d_1'				+ 16,3 + 20,8	+ 65,4	+ 186 + 199
d_1''				+ 25,4 + 46,9	+ 61,0	
d_2						
d_3				− 8,7	+ 73,4	+ 72,2 + 136,6
d_4					+ 53,6	
d_4'					+ 11,9 + 23,7 + 40,3	+ 110,0
d_5				− 5,3 − 5,7	− 29,3	+ 53,5
d_6				− 2,3 − 2,9	− 5,9	
s_1'						
s_1''		+ 18,1 + 29,8				
s_1'''						
s_1''''		+ 14,6 + 19,6				
X			+ 19,6 + 20,2 + 24,8			
Y			+ 25,1			

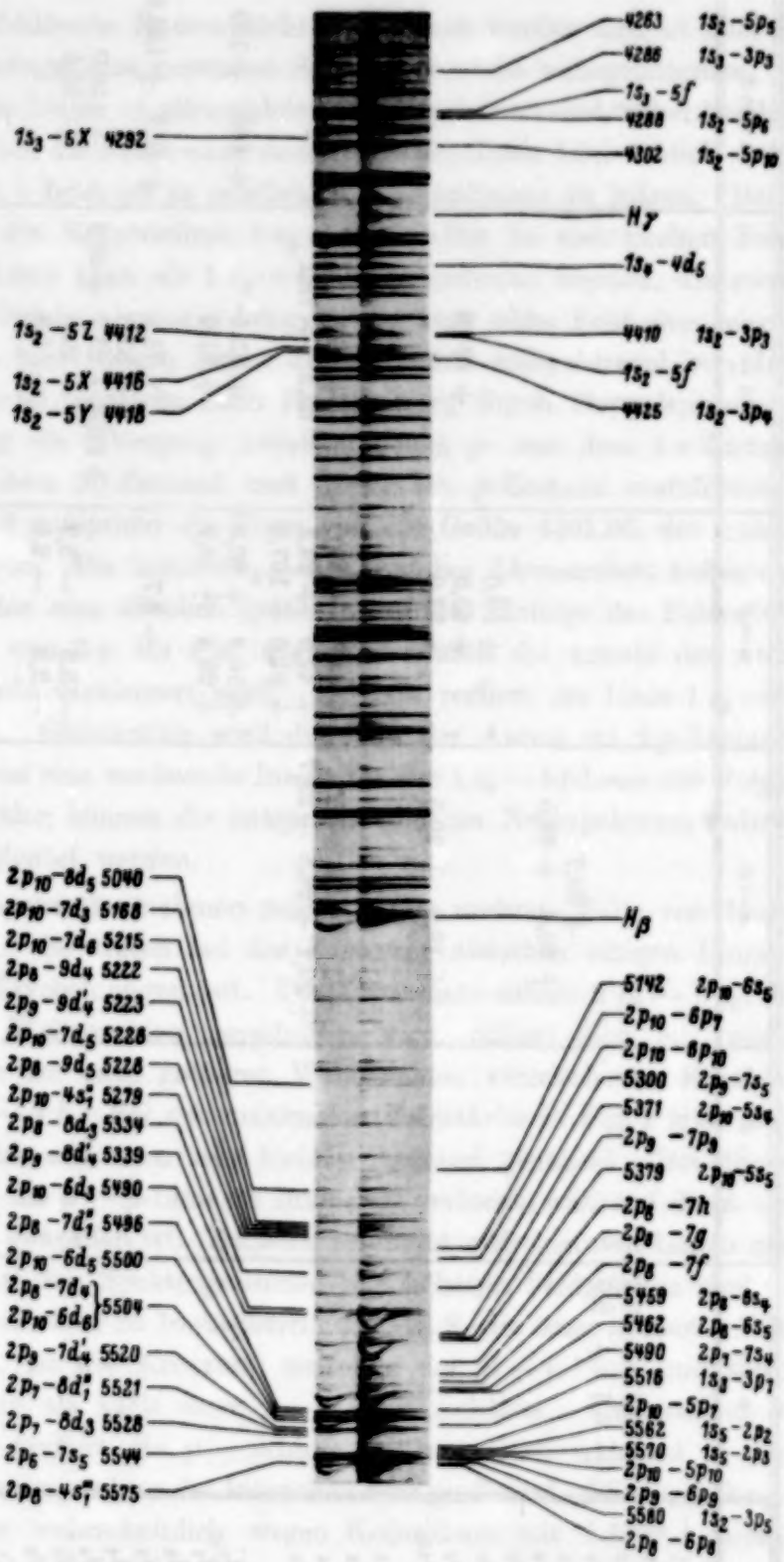


Fig. 1. Lo Surdo-Spektrum des Kryptons (max. Feldstärke 80,5 kV/cm).

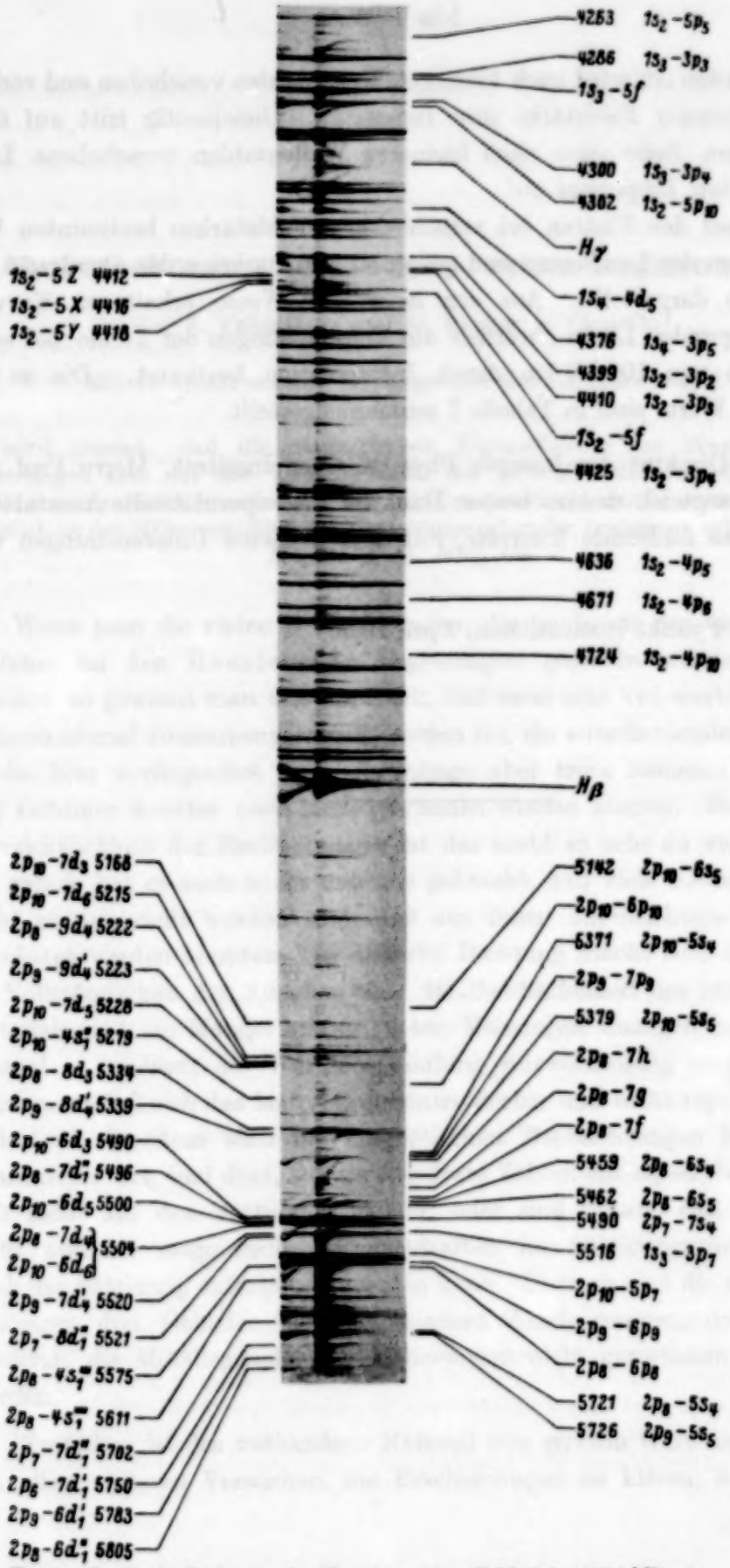


Fig. 2. Lo Surdo-Spektrum des Kryptons (max. Feldstärke 125,5 kV/cm).

achtet worden ist, wird nach kleineren Wellenzahlen verschoben und verliert mit wachsender Feldstärke ihre Intensität. Gleichzeitig tritt auf ihrer langwelligen Seite eine nach kleineren Wellenzahlen verschobene Linie unbekannten Ursprungs auf.

Die auf den Platten bei verschiedenen Feldstärken bestimmten Verschiebungen der Laufterme sind graphisch als Funktion des Quadrates der Feldstärke dargestellt. Aus den in solcher Weise erhaltenen Kurven, meistens geraden Linien, wurden die Verschiebungen der Terme bei einer Feldstärke von 100 kV/cm durch Interpolation bestimmt. Die so berechneten Werte sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Dem Direktor des hiesigen Physikalischen Instituts, Herrn Prof. Dr. J. Koch, sage ich meinen besten Dank für die experimentelle Ausstattung und für das fördernde Interesse, mit dem er meine Untersuchungen verfolgt hat.

Lund, Fysiska institutionen, April 1933.

Untersuchungen an Heuslerschen Legierungen.

Von **S. Valentiner** und **G. Becker** in Clausthal.

Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 24. April 1933.)

Es wird gezeigt, daß die magnetischen Eigenschaften der Heuslerschen Legierungen sich auf das Vorhandensein des Kristalls Mn—Al—Cu_2 in den Legierungen zurückführen lassen. Die Curietemperaturen der Legierungen liegen sämtlich in der Nähe von 330°, der Curietemperatur der Legierung mit 25 At.-% Mn, 25% Al, 50% Cu.

Wenn man die vielen Beobachtungen, die im Laufe der vergangenen 30 Jahre an den Heuslerschen Legierungen gemacht wurden, durcharbeitet, so gewinnt man den Eindruck, daß zwar sehr viel wertvolles Tatsachenmaterial zusammengetragen worden ist, ein entscheidender Einblick in die hier vorliegenden Zusammenhänge aber trotz mancher Versuche und richtiger Ansätze noch nicht gewonnen werden konnte. Bei der Unübersichtlichkeit der Erscheinungen ist das nicht so sehr zu verwundern. Sie gerade hat es auch leider mit sich gebracht, daß viele Beobachtungen nicht so angestellt worden sind, daß aus ihnen durchsichtige Resultate abgeleitet werden konnten. In dreierlei Richtung macht sich ein Mangel an Vollständigkeit der Angaben über die Beschaffenheit des untersuchten Materials und ein Mangel an geeigneten Messungen unangenehm fühlbar. Einmal ist vielfach die Wärmebehandlung unzweckmäßig vorgenommen worden, so daß sich das Material unkontrollierbar und nicht reproduzierbar änderte. Zweitens sind die magnetischen Beobachtungen häufig nur qualitativer Art, und dort, wo die Resultate Zahlen enthalten, beziehen sie sich nicht auf den Sättigungszustand, oder sind derart, daß aus ihnen nicht auf die magnetischen Eigenschaften im Sättigungszustand oder nach der Sättigung extrapoliert werden kann. Drittens sind die zusammengehörigen drei Gebiete: die magnetischen Erscheinungen, die Kristallstruktur, die Metallographie der Legierungen nicht gemeinsam behandelt worden.

Trotzdem ist das vorhandene Material von großem Wert und verdient bei allen weiteren Versuchen, die Erscheinungen zu klären, beachtet zu

werden[1]). Wir haben eine Prüfung des gesamten Materials vorgenommen, die uns erkennen ließ, wo Lücken vorhanden sind, und haben es uns zur Aufgabe gemacht, die Lücken auszufüllen, in der Hoffnung, einen besseren Überblick zu gewinnen. Bei der Bearbeitung hat sich natürlich eine Reihe neuer Gesichtspunkte ergeben, die zu einer Änderung der Deutung früher gewonnener Resultate führten. Wir geben im folgenden, ausgehend von vorhandenen und eigenen Strukturuntersuchungen an Heuslerschen Legierungen, unsere magnetischen Messungen und Ergebnisse[2]) wieder und werden weiterhin zeigen, daß sich mit der durch sie gewonnenen Auffassung der Erscheinungen auch die in früheren Arbeiten gefundenen Meßresultate meist in befriedigender Übereinstimmung befinden.

1. Strukturbestimmungen an Heuslerschen Legierungen.

a) Perssons Messungen. Nach Perssons[3]) Strukturbestimmungen zeigt die Legierung mit der Zusammensetzung Mn—Al—Cu_2 *nach* dem Altern ein körperzentriertes Grundgitter, in dem die Ecken, dem Na—Cl-Typ entsprechend, abwechselnd mit Mn und Al-Atomen und die Mitten mit Cu[4]) besetzt sind. Die Kantenlänge ist von Mn-Ecke zu Al-Ecke 2,975 Å. Wäre die Abwechslung in der Besetzung noch nicht völlig regelmäßig, so würde die Röntgenanalyse ein körperzentriertes Gitter mit dieser Kantenlänge ergeben. Die vollkommene Einordnung der Al-Atome ergibt eine Überstruktur, die zu der doppelten Kantenlänge 5,950 Å des vollständigen Elementarwürfels führt. *Vor* dem Altern, nach dem Ab-

---

[1]) Insbesondere sei auch hier wieder auf die Bedeutung der umfangreichen, klassischen Untersuchung von E. Take (Abh. d. kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen **8**, Nr. 2, 1911) hingewiesen, der in konsequenter Durcharbeitung eines reichhaltigen Materials zu Schlüssen kam, über die erst die moderne Röntgenstrahlanalyse hinausgeführt hat. Die abfälligen Bemerkungen von A. Kussmann und B. Scharnow (ZS. f. Phys. **47**, 770, 1928; ZS. f. Metallkde. **20**, 258, 1928) über die Takesche Arbeit scheinen uns wenig berechtigt zu sein.

[2]) Das im folgenden durch graphische Darstellungen wiedergegebene Beobachtungsmaterial stellt nur einen Teil unserer Messungen dar. Um nicht ungebührlich viel Raum dieser Zeitschrift zu beanspruchen, beschränkten wir uns auf die Mitteilung einiger charakteristischer Meßreihen.

[3]) E. Persson, ZS. f. Phys. **57**, 115, 1929. — Vgl. auch die vorläufige Mitteilung von E. Persson, Naturwissensch. **16**, 613, 1928.

[4]) Aus den Messungen von Persson ging zunächst nicht eindeutig hervor, ob in dem Gitter des Systems Mn—Al—Cu_2 die Ecken mit Mn- oder mit Cu-Atomen besetzt sind und dementsprechend die Mitten allein mit Cu oder abwechselnd mit Mn und Cu. Intensitätsmessungen von O. Heusler haben die Entscheidung für das im Text angegebene Gitter gebracht. Verh. D. Phys. Ges. **14**, 7. 1933.

schrecken von Glühtemperatur, tritt die Überstruktur weniger deutlich hervor.

Legierungen mit etwa 25 Atomprozent[1]) Al und 75% Mn und Cu in irgendeiner Zusammensetzung zeigen *nach* dem Altern im allgemeinen zwei nahe verwandte Kristallarten mit den Kantenlängen 5,833 und 5,950 Å; von ihnen ist die eine (5,833 oder 2,916 mit Überstruktur) die Mn-freie Cu—Al-Phase Al—Cu_3, die andere die Phase Al—Mn—Cu_2. Die Intensität des Hervortretens der einen oder anderen Kristallart im Röntgenbild hängt von Zusammensetzung und Alterungsart ab. Nach dem Abschrecken *vor* dem Altern findet Persson ein Gitter mit einer Kantenlänge zwischen 5,833 und 5,950, also ein durch Mn-Atome (im Austausch mit Cu-Atomen) aufgeweitetes Al—Cu_3-Gitter, abgekürzt geschrieben $Al(Mn, Cu)_3$. Neben diesen tritt (auch *nach* dem Altern) unter Umständen noch ein durch Al und Mn aufgeweitetes Cu-Gitter (3,6 Å) und ein eventuell durch Mn aufgeweitetes Al—Cu-Gitter mit der Kantenlänge 8,6 bis 8,8 Å auf.

Bei den anderen Legierungen (mit mehr oder weniger als 25% Al) können im abgeschreckten und gealterten Zustande diese Gitter ebenfalls beobachtet werden; bei Legierungen mit *weniger* als 25% Al neben dem $Al(Mn, Cu)_3$-Gitter, hauptsächlich das Cu-Gitter, das — wie nachgewiesen wurde[2]) — Mn bis zu sehr hohen Prozentgehalten aufnehmen kann, bei Legierungen mit *mehr* als 25% Al neben dem genannten Gitter hauptsächlich das Al—Cu-Gitter. Einige Strukturaufnahmen lassen schließlich auch noch das β-Mn-Gitter erkennen.

b) Resultate anderer Forscher. Von denen, die über die Struktur der Heuslerschen Legierungen vor der Veröffentlichung Perssons berichten, ist auf den Unterschied zwischen dem Mn—Al—Cu_2- und dem $Al(Mn, Cu)_3$-Gitter als wesentlich nicht hingewiesen und die Überstruktur nicht beachtet worden[3]). Daher finden wir in ihren Untersuchungen durchweg die Mitteilung, daß bei den magnetisierbaren Heuslerschen Legierungen im abgeschreckten und im gealterten Zustande in der Regel sich das körperzentrierte Gitter mit der Konstante 2,94 bis 2,97 Å zeigt, zuweilen neben diesem oder auch allein ein flächenzentriertes, erweitertes Cu-Gitter und

---

[1]) Wenn nicht ausdrücklich anderes angegeben ist, sind im folgenden unter Prozenten immer die Atomprozente verstanden.

[2]) Z. B. S. Valentiner u. G. Becker, ZS. f. Phys. **80**, 735, 1933.

[3]) Unabhängig von Persson hat kurze Zeit nach Perssons erster Veröffentlichung über die Struktur des Mn—Al—Cu_2-Kristalls H. H. Potter die Überstruktur im Mn—Al—Cu_2-Kristall erkannt und beschrieben, Proc. Phys. Soc. London **41**, 135, 1929.

ein körperzentriertes mit der Konstante 8,6 bis 8,8 Å. Auch wir selbst haben früher die Überstruktur nicht beachtet, die wir nachträglich auf unseren

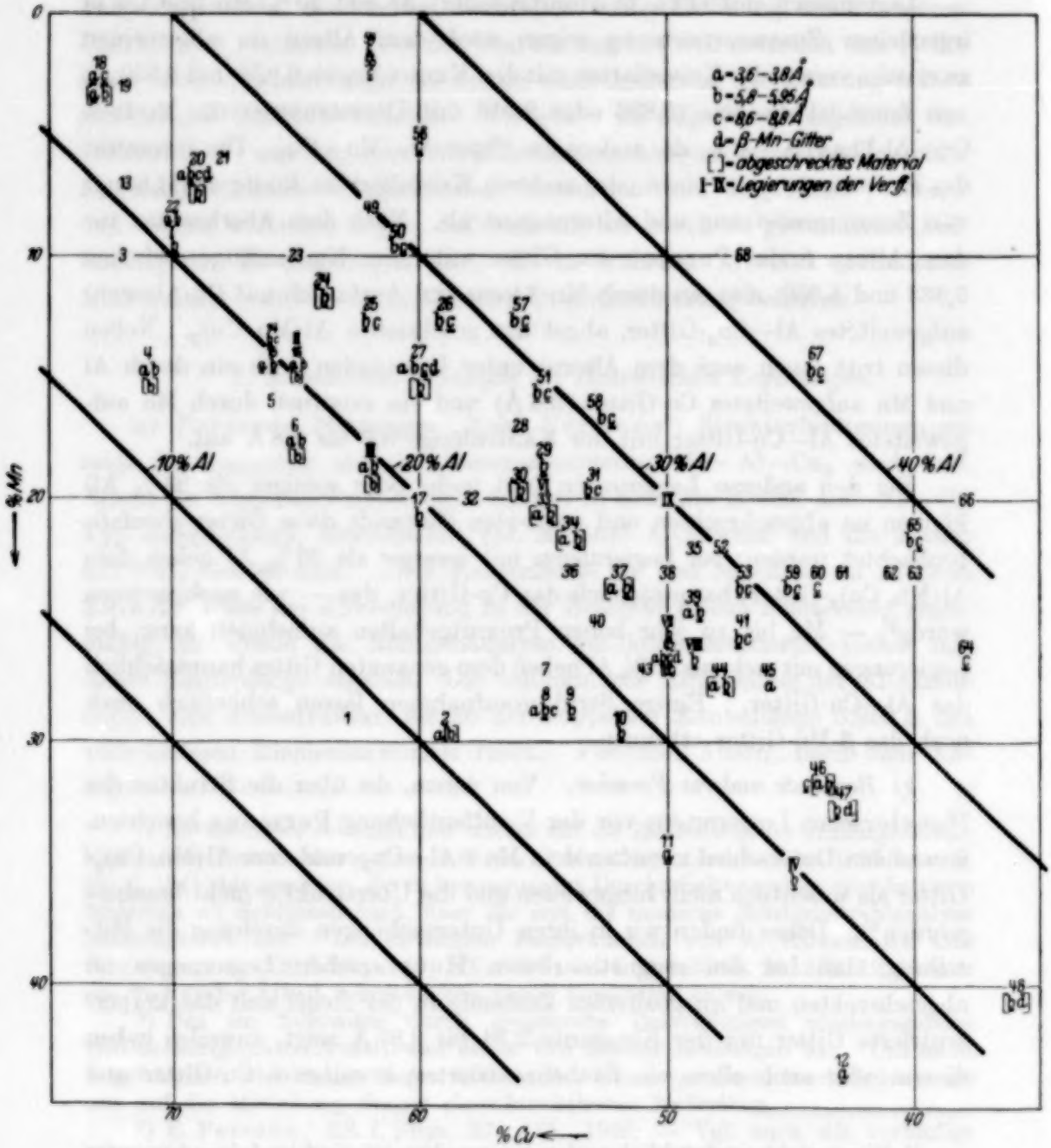


Fig. 1

Strukturaufnahmen[1]) an der Takeschen Legierung feststellen konnten, und die auch die Aufnahmen der in vorliegender Untersuchung behandelten Legierungen zeigen. Sie haben uns natürlich nun zur Kontrolle des magne-

[1]) S. Valentiner u. G. Becker, ZS. f. Phys. **57**, 283, 1929.

tisch untersuchten Materials gedient. Dabei zeigten uns die Aufnahmen an einer Legierung Mn—Al—Cu_2, daß auch nach unseren Messungen das Gitter dieser Legierung — sei es nun, daß sie von 800° abgeschreckt ist, oder bei Temperaturen unter 300° gealtert — die von Persson angegebene Konstante 5,950 Å besitzt; eine Alterung bei Temperaturen über 350° (bis 700°) ruft zwei Gitter hervor, von denen das eine mit der Konstante 5,833 der Zusammensetzung Al—Cu_3 entspricht, während das andere das Mn—Al—Cu_2-Gitter mit aufgenommenen Mn-Atomen und einer dadurch ein wenig veränderten Konstanten 5,92 ist. Es sei schon hier mitgeteilt, daß dementsprechend auch die magnetischen Eigenschaften durch eine Alterung bei einer Temperatur von über 350° Änderungen erfahren haben.

Dørum[1]) schreibt das Gitter 2,97 Å der Verbindung AlMn zu, was aber nach den Beobachtungen Perssons bei den Al—Mn—Cu-Legierungen nicht angängig sein dürfte, wenn auch, wie Dørum zeigte, Al—Mn-Legierungen (ohne Cu-Zusatz) dasselbe Gitter bilden können. Das Gitter mit der Kantenlänge 3,7 Å, das Dørum ebenfalls an einigen Legierungen findet, hält er auf Grund seiner Messungen an den Mn—Al-Legierungen für ein Gitter aus Mischkristallen von Al und Mn; bei dem hohen Cu-Gehalt der Legierungen, die diese Gitter zeigten, und nachdem von Persson und von uns nachgewiesen wurde, daß durch Eintreten von Mn in das Cu-Gitter dessen Kantenlänge Werte bis 3,75 annehmen kann, scheint uns die Annahme, daß das Gitter, wie oben angegeben, ein durch Al und Mn aufgeweitetes Cu-Gitter ist, berechtigter.

c) Zusammenfassung. Wir haben in der Darstellung Fig. 1 die Resultate aller Strukturmessungen übersichtlich dargestellt. Die eingetragenen Nummern der (in der Tabelle S. 397 aufgeführten) Legierungen geben durch ihre Lage in der Darstellung den Prozentgehalt der Legierung an, indem als Koordinaten die Cu- und Mn-Prozente der Legierungen angegeben sind; die geneigten Geraden sind Linien gleichen Al-Gehaltes (statt dieser Darstellung wird häufig die Dreiecksdarstellung benutzt). Bei den Legierungen, deren Struktur ausgemessen worden ist, ist durch die Buchstaben *a*, *b*, *c*, *d* angegeben, welches der Gitter die Legierung zeigt. Dabei bedeutet

a das durch Mn und Al aufgeweitete Cu-Gitter: 3,6 bis 3,75 Å,

b das $Al(Mn, Cu)_3$-Gitter bzw. das Al—Mn—Cu_2-Gitter mit und ohne Überstruktur: 5,833 bis 5,950 und 2,92 bis 2,97 Å,

c das durch Mn aufgeweitete, aus Al und Cu bestehende Gitter: 8,6 bis 8,8 Å,

d das β-Mn-Gitter: 6,4 Å.

[1]) H. O. Dørum, Wiss. Ak. Oslo 1929, Nr. 10.

Die Buchstaben sind null-, ein- oder zweimal unterstrichen, je nachdem das Auftreten des betreffenden Gitters von dem Autor als schwach, mittel oder stark bezeichnet worden ist. Eingeklammerte Buchstaben beziehen sich auf Messungen an Legierungen im abgeschreckten, nicht eingeklammerte auf die im gealterten Zustande (meist 100 Stunden in siedendem Xylol).

Von einer Unterscheidung der Angaben Perssons und der anderen Forscher in Gitter *b* haben wir abgesehen, weil die Abweichungen dieser Angaben auf Ungenauigkeit der Messungen beruhen und auch Persson die Aufnahmen nur einiger weniger Legierungen (mit etwa 25 Atomprozent Al) stichprobenmäßig auf das Vorhandensein des Al—Mn—Cu_2-Gitters geprüft hat.

Die Darstellung ergibt deutlich folgendes: 1. Die bisherigen Untersuchungen stimmen miteinander befriedigend überein. Soviel wir sehen, besteht eine tatsächliche und ausdrückliche Unstimmigkeit zwischen den Beobachtungen anderer Forscher und den Ausführungen Perssons nur in *einem* Falle, nämlich bei der Probe 35 von Dørum (Nr. 2 der Tabelle); bei ihr findet Dørum nach 100stündigem Altern in siedendem Xylol, wie er besonders betont, nur das Gitter mit der Konstante 3,716 Å, während wir nach Persson und unseren eigenen Beobachtungen (auch auf Grund des magnetischen Befundes) daneben das Gitter 2,97 Å erwarten müßten. Es veranlaßt dieser Befund Dørum zu der Annahme, „daß die magnetischen Eigenschaften der Heuslerschen Legierungen zwei Gittern zuzuschreiben sind" (den Gittern mit den Kantenlängen 2,975 und 3,716 Å), während Persson den Mn—Al—Cu_2-Kristall mit dem Gitter 5,950 Å allein dafür verantwortlich machen will.

2. In Legierungen, die 20 bis 30% Al, insbesondere 25% Al, enthalten, tritt das Gitter *b* stärker hervor, wobei noch einmal betont sei, daß Persson bei den von ihm untersuchten *gealterten* Legierungen mit 25% Al und einem Cu-Gehalt *zwischen 70 und 45%* das Mn—Al—Cu_2-Gitter nachweisen konnte.

3. Das β-Mn-Gitter ist selten und tritt nur bei höherem Mn-Gehalt auf, das Gitter *a* hauptsächlich bei geringem Al-Gehalt, das Gitter *c* bei höherem Al-Gehalt.

2. *Unsere magnetischen Messungen.*

a) Legierungen mit 25% Al. Da das Gitter 5,950 Å besonders deutlich beobachtet wurde, wenn die magnetischen Eigenschaften stärker hervor-

treten, schloß Persson, daß dieses Gitter „den Sitz der ferromagnetischen Eigenschaften der Heuslerschen Legierung ausmacht".

Die Erkenntnis der Sonderstellung dieser Legierung in bezug auf die Gitterstruktur veranlaßte uns, gerade diese Legierung in magnetischer Beziehung genauer zu untersuchen[1]). Dabei ergab sich, daß sie sich auch in den magnetischen Eigenschaften deutlich von Legierungen anderer Zusammensetzung, die früher mehrfach untersucht worden sind, unter-

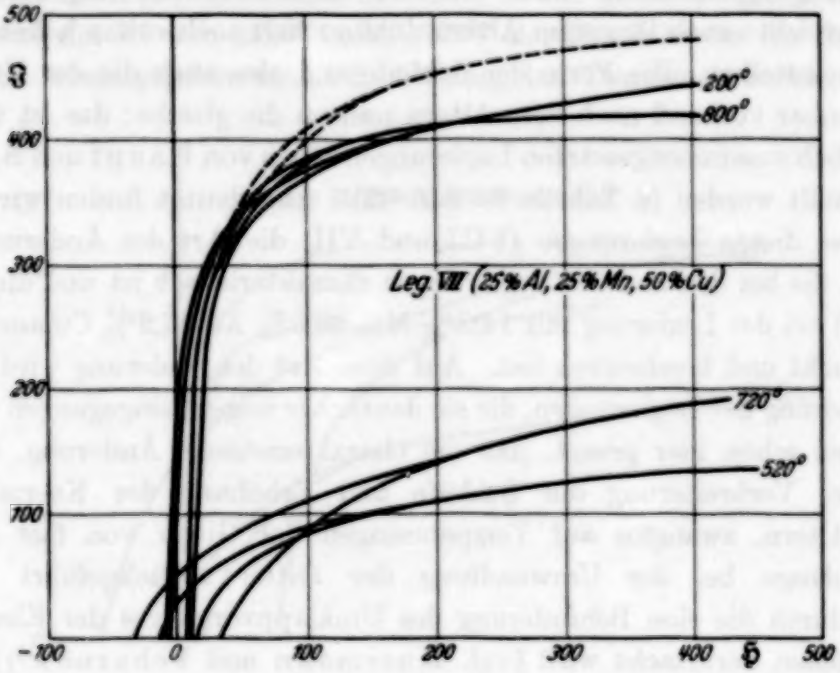


Fig. 2.

scheidet. Im Gegensatz zu jenen hat nämlich eine Alterung der Legierung Mn—Al—Cu_2 bei einer Temperatur unter 350° auf den magnetischen Charakter, den sie nach dem Abschrecken von 800° zeigt, nur geringen Einfluß. Fig. 2 gibt im $\mathfrak{J}$—$\mathfrak{H}$-Diagramm ($\mathfrak{J}$ = Intensität der Magnetisierung in Gauß, $\mathfrak{H}$ = Feldstärke in Ø) zwei bei Zimmertemperatur gemessene Hysteresisschleifen[2]) einer Legierung, die die Zusammensetzung Mn—Al—Cu_2 hat (der Legierung VII mit 25% Mn, 25% Al und 50% Cu), wieder, und zwar nach dem Abschrecken von etwa 800° und nach

[1]) Über die Herstellung der Legierungen siehe Valentiner und Becker, l. c., S. 737.

[2]) Die an die Kurven der Fig. 2 bis 8 angeschriebenen Temperaturen sind die Alterungstemperaturen, von denen das Material vor Aufnahme der Kurve abgeschreckt (in zwei besonders bezeichneten Fällen langsam abgekühlt) wurde.

dem Altern der Legierung bei 200°. Zwei andere Proben mit der gleichen Zusammensetzung Mn—Al—Cu_2 zeigten das gleiche Bild, und eine (Nr. VIII) mit der Zusammensetzung 26% Mn, 25% Al, 49% Cu ein kaum anderes. Die Kurven lassen auf eine erhebliche Remanenz und geringe Koerzitivkraft, d. h. eine kleine Hysteresisfläche der Kristallart Mn—Al—Cu_2 schließen. Die Intensität des gealterten Materials bei 400 Ø und, wie man aus den Kurven durch Extrapolation mit Sicherheit entnehmen kann, die Sättigungsintensität wird von der abgeschreckten Legierung nicht ganz erreicht; nach längerem Altern dürften sich noch etwas höhere Werte von $\mathfrak{J}$ einstellen. Die Form der Schleife und also auch die der Nullkurve ist offenbar vor und nach dem Altern nahezu die gleiche; das ist übrigens an ähnlich zusammengesetzten Legierungen schon von Haupt und Starck[1]) festgestellt worden (s. Tabelle 38 und 42). Angedeutet finden wir freilich auch bei diesen Legierungen (VIII und VII) die Art der Änderung beim Altern, die bei den anderen Legierungen charakteristisch ist und die bereits Take[2]) bei der Legierung mit 14,2% Mn, 20,6% Al, 65,2% Cu ausführlich untersucht und beschrieben hat. Auf diese Art der Änderung wird bei der Besprechung der Legierungen, die sie deutlicher zeigen, eingegangen werden. Doch sei schon hier gesagt, daß die charakteristische Änderung, also die (geringe) Verbreiterung der Schleife und Erhöhung der Koerzitivkraft beim Altern, zwanglos auf Verspannungen der Gitter von fast gleicher Kantenlänge bei der Umwandlung der Gitter zurückgeführt werden kann, durch die eine Behinderung des Umklappvorganges der Elementarmagnetchen verursacht wird [vgl. Kussmann und Scharnow[3])].

Die gestrichelte Kurve der Fig. 2 stellt eine Zusammenfassung unserer Beobachtungen an der abgeschreckten Legierung VII bei der Temperatur der flüssigen Luft dar. Sie zeigt im ganzen den gleichen Verlauf, nur etwas höhere Werte der Intensität bei gleicher Feldstärke, wie es zu erwarten ist. Auch bei Temperaturen über 20° C wurden einige Messungen ausgeführt (die Apparatur siehe unten), wenigstens bei der einen Feldstärke von 514 Ø. Die dabei gewonnenen Resultate sind in der ausgezogenen Kurve der Fig. 11 wiedergegeben, in der die Meßtemperatur und die Magnetisierungsintensität $\mathfrak{J}$ als Koordinaten dienen. Aus der Gesamtheit dieser Messungen und insbesondere durch Messungen im Temperaturintervall von 300 bis 360° konnten wir mit einiger Zuverlässigkeit die Curietemperatur ermitteln

[1]) E. Haupt u. W. Starck, Ges. z. Bef. d. Naturw. Marburg **13**, 263, 1904.
[2]) E. Take, Abh. d. kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen **8**, Nr. 2, 1911.
[3]) A. Kussmann u. B. Scharnow, ZS. f. Phys. **54**, 1, 1929. — W. Steinhaus u. E. Gumlich, Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 271, 1915.

und fanden bei den Legierungen der genannten Zusammensetzung dafür den Wert 330°. Endlich konnten wir auch bei Temperaturen weit über dem Curiepunkt (bis zu 700°) einige Messungen ausführen, also in dem paramagnetischen Gebiet dieses Materials, über die gesondert berichtet werden soll. Hier seien nur folgende Ergebnisse mitgeteilt: 1. Nach der Erhitzung auf Temperaturen, die wesentlich höher liegen als die Curietemperatur, zeigt das Material bei Zimmertemperatur nur noch etwa $^1/_2$ bis $^1/_3$ der früheren Intensität mit einer etwas größeren Koerzitivkraft; vgl. hierzu die Kurven „520°" und „720°" der Fig. 2, in der die Resultate graphisch wiedergegeben sind. 2. Alterung bei Temperaturen bis zu 700°

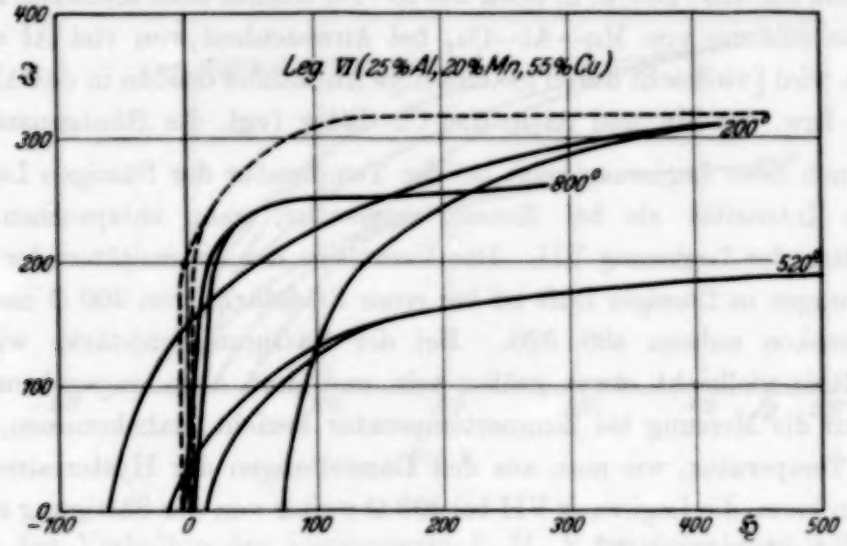


Fig. 3.

verändern das Material auch in diesem Zustande nicht wesentlich. 3. Erneutes Erhitzen auf etwa 800° (1 Stunde genügte) und Abschrecken von dieser Temperatur lieferte wieder den ursprünglichen stark magnetisierbaren Zustand.

Auf Grund der *röntgenographischen* Untersuchung (s. oben) muß man annehmen, daß bei dieser Legierung die Kristallart Mn—Al—Cu_2 in hoher Konzentration nur bei Temperaturen über 720° und unterhalb des Curiepunktes beständig ist; oberhalb des Curiepunktes bis zur Temperatur von 720° ist außer Mn—Al—Cu_2 noch Al—Cu_3 in größerer Menge vorhanden, während sich das übrige Mn in das erste Gitter mit eingebaut hat. Nach dem *magnetischen* Befund scheint nun Mn nur in dem Kristall Mn—Al—Cu_2 — eventuell auch, wenn er mit etwas mehr Mn belastet ist — seine ferromagnetischen Eigenschaften zur Geltung bringen zu können.

Diese Anschauung wird durch die Beobachtungen an anderen Legierungen gestützt, wie wir sehen werden.

Ein nicht viel anderes Verhalten zeigt die Legierung VI mit 20% Mn, 25% Al und 55% Cu. Aus der schmalen nach dem Abschrecken erhaltenen Schleife und der hohen Magnetisierungsintensität (Fig. 3) entnehmen wir, daß sich auch bei dieser Zusammensetzung das Gitter Al—Mn—Cu_2 in großem Umfange gebildet hat. Da die Legierung nur 20% Mn enthält, also die Kristallart Mn—Al—Cu_2 nur in beschränkterem Maße auftreten kann, als bei Legierung VII, war von vornherein eine kleinere Intensität zu erwarten. Bei 400 Ø verhalten sich die Intensitäten im abgeschreckten Zustande wie 420 : 260, d. h. etwa wie 25 : 16, woraus man schließen könnte, daß die Bildung von Mn—Al—Cu_2 bei Anwesenheit von viel Al und Cu gestört wird [vielleicht durch gleichzeitige Aufnahme des Mn in das Al—Cu_3-Gitter bzw. des Mn und Al in das Cu-Gitter (vgl. die Röntgenanalyse)].

Auch diese Legierung zeigt bei der Temperatur der flüssigen Luft eine höhere Intensität als bei Zimmertemperatur, ganz entsprechend dem Verhalten der Legierung VII. Das Verhältnis der Intensitäten der beiden Legierungen in flüssiger Luft ist bei einer Feldstärke von 400 Ø nach dem Abschrecken nahezu 480 : 320. Bei der Sättigungsfeldstärke wird das Verhältnis vielleicht etwas größer sein und dem oben angegebenen, das sich auf die Messung bei Zimmertemperatur bezieht, nahekommen, da bei tiefer Temperatur, wie man aus den Darstellungen der Hysteresisschleifen ersehen kann, die Legierung VII bei 400 Ø weiter von der Sättigung entfernt ist als die Legierung VI.

Nach dem Altern findet man auch hier etwas höhere Werte der Intensität und der Koerzitivkraft, mögen sie nun bei Zimmertemperatur oder bei tiefer Temperatur gemessen werden. Es bilden sich offenbar mehr Mn—Al—Cu_2-Kristalle, allerdings neben Al—Cu_3, wodurch eine Verspannung des Gitters entstehen mag (Röntgennachweis von Persson).

Die Beobachtungen bei Temperaturen über 20° (Fig. 12) ergaben wiederum den Curiepunkt bei 330° C, der auch bei Wiederholung gefunden wurde. Die Messung bei Zimmertemperatur nach der Erhitzung auf die Curietemperatur führte auf einen etwas niedrigeren Wert der Intensität. Das spricht dafür, daß das Gitter Mn—Al—Cu_2 auch in der vorliegenden Legierung bei höheren Temperaturen (etwa von 300° an) weniger beständig ist als bei tieferen Temperaturen.

Die Erhitzung auf 520° setzt in der Tat die Intensität stark herab (vgl. Fig. 3 und das analoge Verhalten der Legierung VII).

b) Legierungen mit rund 20% Al. Hierher gehören unsere Legierungen I, II, III, IV, V. Ihr Gehalt an Cu und Mn geht aus der Tabelle auf S. 397 hervor. Aus den Zahlen und noch besser aus der graphischen Darstellung Fig. 1 ersehen wir, daß unter ihnen die Legierungen IV und III der Legierung VII am nächsten liegen. Bei Legierung III besteht aber die theoretische Möglichkeit, daß die *sämtlichen* 18% Mn beim Aufbau des Kristallgitters Mn—Al—Cu_2 beteiligt sind, bei Legierung IV mit 35% Mn beschränkt der Gehalt von 20% Al die Zahl der ein Gitter Mn—Al—Cu_2 bildenden Mn-Atome. Damit hängt, wie es scheint, ein charakteristischer Unterschied der Legierungen III und IV in magnetischer Beziehung zusammen, was

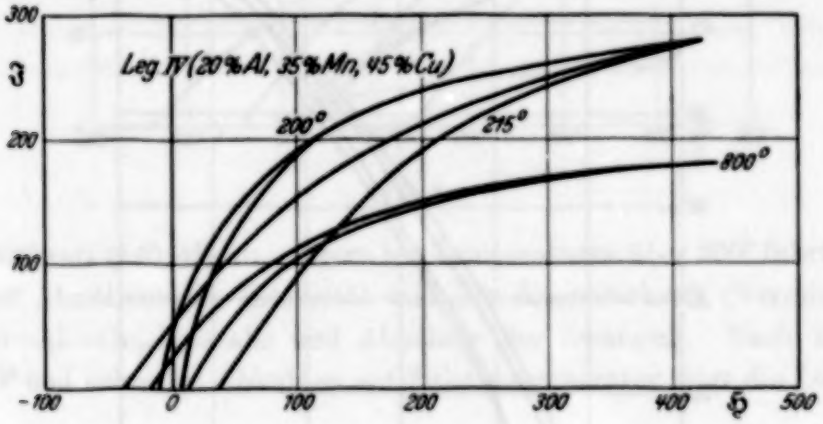


Fig. 4.

durch das Verhalten der Legierungen I, II, V bestätigt wird. Während wir nämlich bei Legierung III nach dem Abschrecken keine nennenswerte Magnetisierungsintensität finden, nach langsamem Abkühlen, bei dem sich die Gitterstruktur ganz allmählich — also vermutlich ohne Spannung — ausbilden kann, aber eine verhältnismäßig hohe Sättigung mit geringer Koerzitivkraft (ähnlich wie bei den Legierungen VIII und VII), zeigt *Legierung IV* (Fig. 4) auch nach dem Abschrecken eine Hysteresis mit verhältnismäßig hoher Sättigung: Es scheint das überzählige Mn für das Entstehen des Mn—Al—Cu_2-Gitters infolge der möglichen Aufnahme von Mn in ihm weniger hinderlich zu sein als überzähliges Al, das zur Bildung von Al—Cu_3 führen kann.

Die Legierungen I (9% Mn) und II (14% Mn) erweisen sich entsprechend dem geringen Mn-Gehalt, wie Legierung III (18%) nach dem Abschrecken *paramagnetisch*, während *Legierung V* (Fig. 5[1]), hoher Mn-Gehalt (51%),

[1]) Beachte den anderen Maßstab der Ordinate in Fig. 5 bis 8!

wie Legierung IV (35% Mn) sich auch nach dem Abschrecken *ferromagnetisch* verhält. Die Suszeptibilitäten $\varkappa$ der Legierungen I, II, III sind nach dem Abschrecken von 800°

$$300 \text{ bzw. } 170 \text{ und } 530 \cdot 10^{-6}.$$

Daß sie keinen gleichmäßigen Gang mit dem Mn-Gehalt zeigen, darf uns nicht verwundern, da diese Werte stark von der Art des Abschreckens, die nicht völlig gleich zu gestalten ist, abhängen, insbesondere davon, mit

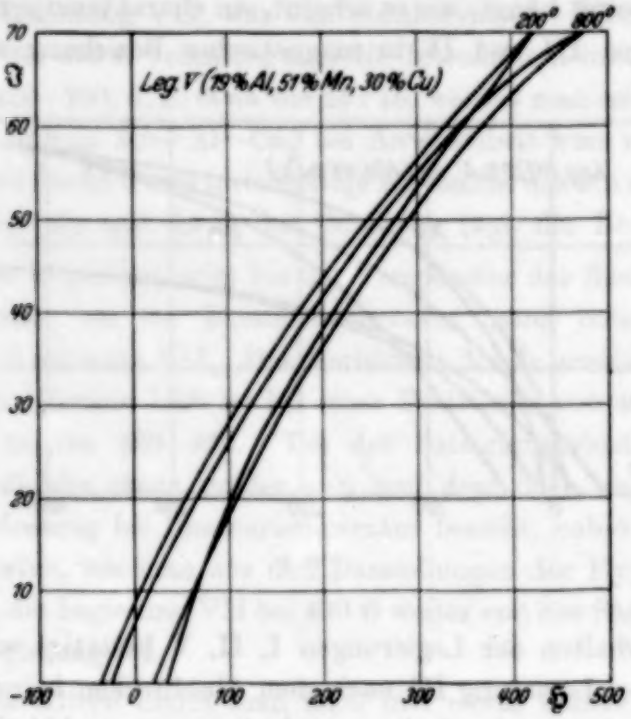


Fig. 5.

welcher Geschwindigkeit die Materialien die verschiedenen Temperaturbereiche durchlaufen. Man erkennt diese Abhängigkeit deutlich aus den Messungen an Legierung III, die nach dem Abschrecken von 800° eine Suszeptibilität $\varkappa = 300 \cdot 10^{-6}$ ergaben und nach dem Altern bei 350 bzw. 370° und darauffolgendem Abschrecken das Resultat $\varkappa = 82$ bzw. $55 \cdot 10^{-6}$.

Auch beim Vergleich der Intensitäten der Legierungen I, II, III, IV, V im ferromagnetischen Zustande, also nach geeignetem Altern, muß man auf die vorhergegangene Wärmebehandlung Bezug nehmen: *Die Alterungstemperatur beeinflußt die Ausbildung der magnetischen Eigenschaften wie die Ausbildung des* Mn—Al—Cu_2-*Kristalls bei den verschiedenen Legierungen in verschiedener Weise.* Nach kurzem Altern bei 200° zeigt die *Legierung I* (Fig. 6) eine sehr geringe Intensität und Koerzitivkraft;

nur wenige Mn—Al—Cu_2-Kristalle finden sich zusammen, ohne zu einer Verspannung bei der Einordnung Veranlassung zu geben, und diese werden sich unzusammenhängend, inselartig anordnen, wodurch die geringe Anfangspermeabilität zu erklären wäre. Bei weiterem Altern wächst Sättigung und

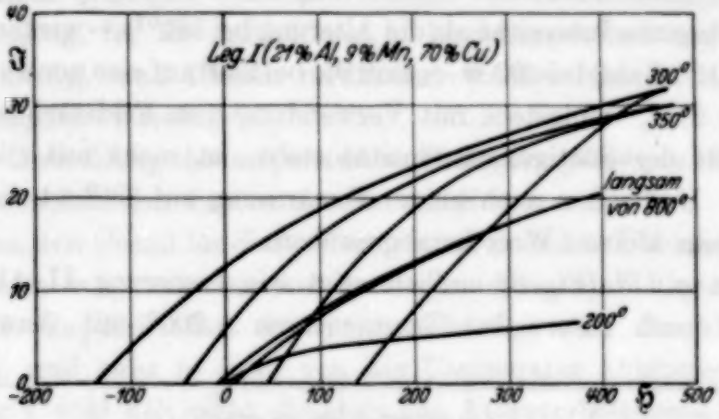


Fig. 6.

Koerzitivkraft (140 Ø!) an. Altern bei Temperaturen über 300° führt wieder zu einer Abnahme der Intensität und der Koerzitivkraft (Verminderung der Mn—Al—Cu_2-Kristalle und Abnahme des Zwanges). Nach Erhitzen auf 450° und schnelles Abkühlen auf Zimmertemperatur zeigt die Legierung

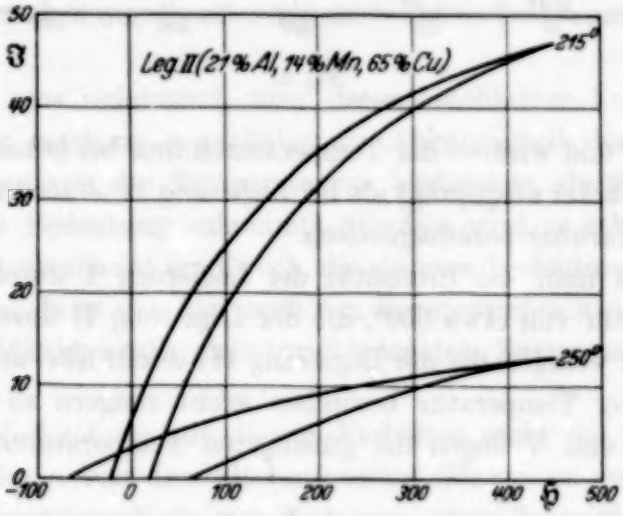


Fig. 7.

eine kleinere Intensität als vor dem Erhitzen. Läßt man aber die Legierung von 450° sich zunächst schnell nur bis 290° abkühlen, beläßt sie bei dieser Temperatur etwa $^1/_4$ Stunde und kühlt sie dann schnell auf Zimmertemperatur ab, so findet man an ihr dieselbe Intensität, die sich nach dem

Altern bei 300° nach vorausgegangenem Abschrecken ergeben hatte. Bei *langsamem* Abkühlen von etwa 800° bildet sich eine sehr schmale Hysteresis aus und etwa die Intensität, die wir nach dem Altern bei etwa 270° erwarten können.

Im Gegensatz dazu führt die Alterung der *Legierung II* (Fig. 7) bei 215° zu einer geringeren Intensität als die Alterung bei 180°[1]) — wir fanden danach Werte von 130 Gauß bei 500 Ø —, und die bei 250° auf eine noch viel geringere als die bei 215°, wenigstens mit Verwendung von Feldstärken bis 500 Ø. (Wie es mit der Sättigungsintensität steht, ist nicht mit Sicherheit zu erkennen.) Und schon nach kurzer Erwärmung auf 330° ist die Intensität auf einen sehr kleinen Wert herabgesunken.

Legierung III (Fig. 8) endlich zeigt wie Legierung II Abnahme der Intensität durch Altern bei Temperaturen > 200° mit Anwachsen der

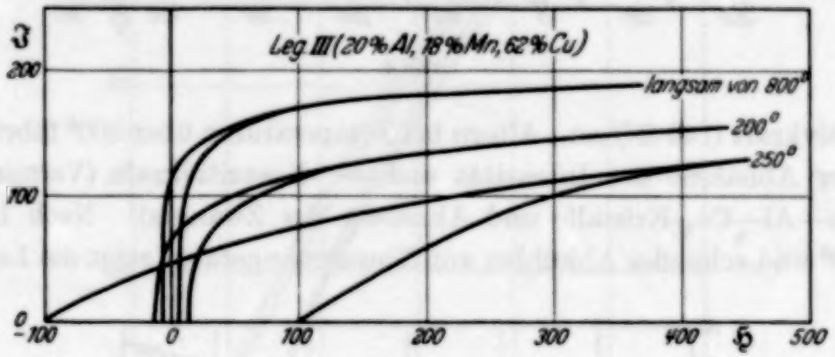


Fig. 8.

Koerzitivkraft und wird — der Temperatureinfluß bei höherer Temperatur ist hier noch stärker ausgeprägt als bei Legierung II — schon nach Alterung bei 300° und darüber paramagnetisch.

So scheint man die Intensität der Legierung I durch Alterung bei einer Temperatur von etwa 300°, die der Legierung II durch Alterung bei etwa 180° oder weniger, die der Legierung III durch Alterung bei vielleicht noch niedrigerer Temperatur besonders leicht steigern zu können. Für Legierung IV und V liegen die günstigsten Temperaturen der Alterung wieder höher.

Eine Bestätigung erfahren diese Resultate durch die Beobachtungen an den Legierungen bei Temperaturen oberhalb der Zimmertemperatur (vgl. dazu Fig. 11 bis 18), auf die weiter unten eingegangen wird.

---

[1]) Um Platz zu sparen, wurden die Resultate nach Alterung bei 180° nicht mit in die Figur aufgenommen.

Dies alles ist in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen, z. B. denen der Marburger Schule (Richarz-Heusler), denen Takes und denen von Krings und Ostmann[1]). Der von diesen Forschern daraus gezogene Schluß, es sei die Temperatur 144° für die Ausbildung des magnetischen Zustandes in Legierungen mit weniger als 30 Gewichtsprozent Mn besonders günstig, für die Ausbildung in Legierungen mit mehr Mn besonders ungünstig, muß freilich modifiziert werden und ist zu ersetzen durch die folgende Fassung:

Die zur Ausbildung des magnetischen Zustandes günstigste Temperatur ist bei den verschiedenen Legierungen verschieden.

Wir sehen den Grund für diesen Temperatureinfluß in Übereinstimmung mit den bereits vorgetragenen Anschauungen darin, daß die Ausbildung von Mn—Al—Cu_2-Kristallen durch überschüssige Al-, Cu-, Mn-Atome gestört wird, und zwar in einer von der Temperatur abhängigen Weise. In Legierung I wird sich nicht die nach den Atomverhältnissen der Komponenten überhaupt mögliche Menge an Mn—Al—Cu_2-Kristallen bilden können, nämlich 9 Mn—Al—Cu_2 neben z. B. 12 Al—Cu_3 und 16 Cu, sondern nur ein Teil davon, dessen Größe überdies von der Temperatur abhängt. Und ebensowenig werden wir in Legierung II die möglichen 14 Mn—Al—Cu_2-Kristalle neben 7 Al—Cu_3 und 16 Cu oder in Legierung III die möglichen 18 Mn—Al—Cu_2-Kristalle neben 2 Al—Cu_3 und 20 Cu bei irgendeiner Temperatur oder auch nur dieselbe Anzahl bei allen Temperaturen erwarten können.

Es scheint uns unlohnend, über dieses qualitative Ergebnis hinaus den Versuch zu machen, quantitativ die Abhängigkeit der stabilen Zusammensetzungen von der Temperatur zu bestimmen, da ihr wohl kaum eine prinzipielle Bedeutung zukommt; überdies wird es sehr zeitraubend sein, wenn nicht überhaupt unmöglich, die stabilen Verhältnisse abzuwarten und aufzuklären, da es sich hier noch um Komponenten handeln wird, die selbst wieder Mischkristalle der verschiedensten Zusammensetzung sein können.

In enger Verbindung mit diesem Verhalten steht die überraschende Abhängigkeit des μ von den Alterungszeiten (Maximum von μ nach bestimmter Alterungsdauer), die von Take an seiner Schmiedebronze beobachtet und ausführlich beschrieben worden ist. Ihr liegt die Abhängigkeit der Koerzitivkraft (und die Form der Hysteresisschleife) von der Alterungsdauer zugrunde und sie konnte auch von uns an Legierung II mit einer

[1]) W. Krings u. W. Ostmann, ZS. f. anorg. Chem. **163**, 145, 1927.

Zusammensetzung, die der von Take untersuchten fast genau gleich ist, und an den anderen Legierungen mehr oder weniger deutlich beobachtet werden. Take fand bei seiner Legierung: Eine kurze Alterung bei Temperaturen zwischen 140° und etwa 210° ergibt einen steileren Anstieg der Induktion bei wachsender *kleiner* Feldstärke und eine kleinere Koerzitivkraft als eine längere Alterung bei der gleichen Temperatur, führt freilich auch, soweit man aus den J-Werten schließen kann, die in Feldern bis zu 1000 Ø gewonnen wurden, zu geringerer Sättigungsintensität. Vergleiche dazu die $\mathfrak{J}$—$\mathfrak{H}$-Kurven bei verschiedenen Alterungszeiten in Fig. 5a der Arbeit von Take und seine ausführlichen Tabellen. Man muß annehmen, daß bei kurzem Altern zunächst sich nur die Mn—Al—Cu_2-Kristalle bilden, für die das Material nach dem Abschrecken schon beisammenliegt; bei längerem Altern werden die Kristalle durch diffundierende Atome (in einer von der Alterungstemperatur, der thermischen Agitation abhängenden Stärke) zum Teil verzwängt, zum Teil zerstört, zum Teil neu gebildet, so daß eine Verbreiterung der Hysteresis (Zunahme der Koerzitivkraft), schwächerer Anstieg der Induktion von 0 an, aber höhere Sättigungsintensität sich einstellen.

In der Verbreiterung der Hysteresis durch Altern bei dafür geeigneten Temperaturen sehen wir eine Bestätigung dieser Anschauungen. Vergleiche die an Legierung I, II, III, IV, IX gewonnenen Kurven.

Im einzelnen ist noch auf folgende Besonderheiten der Legierungen hinzuweisen. *Legierung I* besitzt eine äußerst geringe Intensität, ist aber bei den benutzten Feldstärken (sogar bei 2400 Ø) noch weit von der Sättigung entfernt, wenigstens nach den Alterungen bei Temperaturen von 300 und 350°. Unsere Resultate an *Legierung II* mit der Zusammensetzung der Legierung von Take lassen sich in seine Ergebnisse sehr befriedigend einordnen, und umgekehrt. *Legierung V* zeigt Schleifen, die denen der Legierung IV ähneln, aber ihre Sättigungsintensität ist viel geringer; die überzähligen Al-Atome hindern, wie es scheint (s. oben), die Bildung der möglichen Mn—Al—Cu_2 (unter Verwendung der vorhandenen 15% Mn) und beschlagnahmen einige Cu-Atome, mit denen sie zu Al—Cu_3 mit Einbau überzähliger Mn-Atome zusammentreten.

Die Messungen an diesen Legierungen bei Temperaturen höher als 20° wurden mit verschiedenen Feldstärken ausgeführt. So konnte man auch die Änderung der Hysteresisschleife mit wachsender Temperatur *bei* diesen Temperaturen selbst verfolgen und zwar ohne merkliche Alterung, da die Erwärmung bis 350°, während der die Messungen ausgeführt wurden, nur kurze Zeit (einige Minuten) in Anspruch nahm. Die Änderung war gering-

fügig, vgl. Fig. 9 der Legierung IV, in der die an die Kurven angeschriebenen Temperaturen die Beobachtungstemperaturen bedeuten.

Als *Curietemperaturen* möchten wir auf Grund der Messungen bei diesen Legierungen 320 bis 330° annehmen, jedenfalls Werte, die der Curietemperatur der Legierung VII nahekommen. Es hat danach den Anschein, als ob der Curiepunkt auch in diesen Legierungen wesentlich durch das

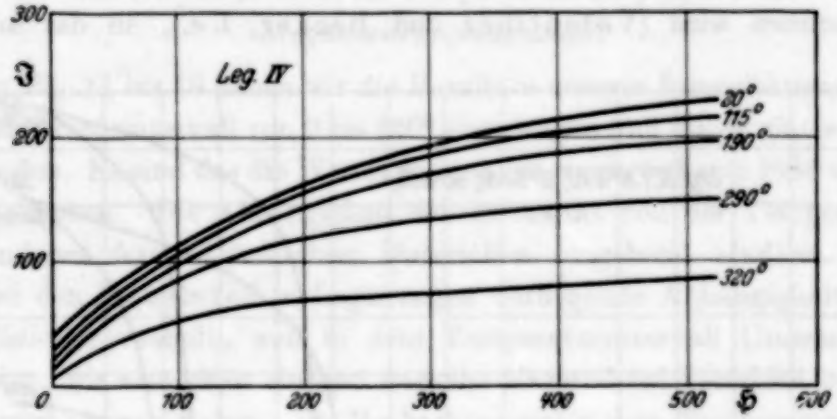


Fig. 9.

Gitter Mn—Al—Cu_2 bestimmt würde und nur durch die Zusätze geringe Änderungen erfahre.

c) Legierungen mit mehr als 25% Al. Von Wichtigkeit war es, weiter eine Legierung zu untersuchen, die mehr als 25% Al enthielt. Bei derartigen auch früher schon untersuchten Legierungen ergaben die Messungen Magnetisierungsintensitäten, die sehr gering sind, verglichen mit den Intensitäten, die wir bei Legierungen mit etwa gleichem Mn-Gehalt, aber etwas weniger Al-Gehalt fanden. Die Legierung IX mit 25% Mn, 30% Al und 45% Cu ergab die in Fig. 10 wiedergegebenen Hysteresisschleifen, die für das eigenartige Verhalten der Legierungen mit mehr als 25% Al charakteristisch sind. Man erkennt die geringe Intensität bei einer auffallend hohen Koerzitivkraft. Die Erscheinung findet ihre Erklärung offenbar in der folgenden Tatsache. Nach Persson bildet sich, wie wir sehen, bei reichlichem Al-Gehalt ein Gitter mit der Kantenlänge 8,7, in das auch das Gitter 5,9 der Legierung Mn—Cu—Al_2 übergehen kann; beide Gitter gehen nun durch Überstruktur aus dem Gitter mit der Kantenlänge 2,94 hervor, und zwar das eine oder das andere, je nachdem mehr oder weniger Al-Atome vorhanden sind; aber die Gitter haben, wie die Messung zeigt, nicht genau die zwei- oder dreifache Kantenlänge des Gitters ohne Überstruktur, so daß hier große Spannungen und große Koerzitivkräfte entstehen. Und das

gilt in besonders hohem Maße von dem Gitter mit der Kantenlänge 8,7 $= 3 \cdot 2{,}90$. Da ferner der Übergang vom Gitter $5{,}9 = 2 \cdot 2{,}95$ zu $8{,}7 = 3 \cdot 2{,}90$ bei der Verwandtschaft der Gitter leichter vonstatten geht, als der von 5,9 zu dem erweiterten Cu-Gitter mit der Gitterkonstante 3,6, wird bei dem Übergang zum Endzustand durch Alterung das Gitter 5,9 eher bei *hohem* Al-Gehalt verschwinden als bei niedrigem. Dabei sei auf die Erfahrung hingewiesen, daß Mn bis zu *hohen* Prozentgehalten in das Cu-Gitter aufgenommen wird (Valentiner und Becker, l. c.), in das auch Al

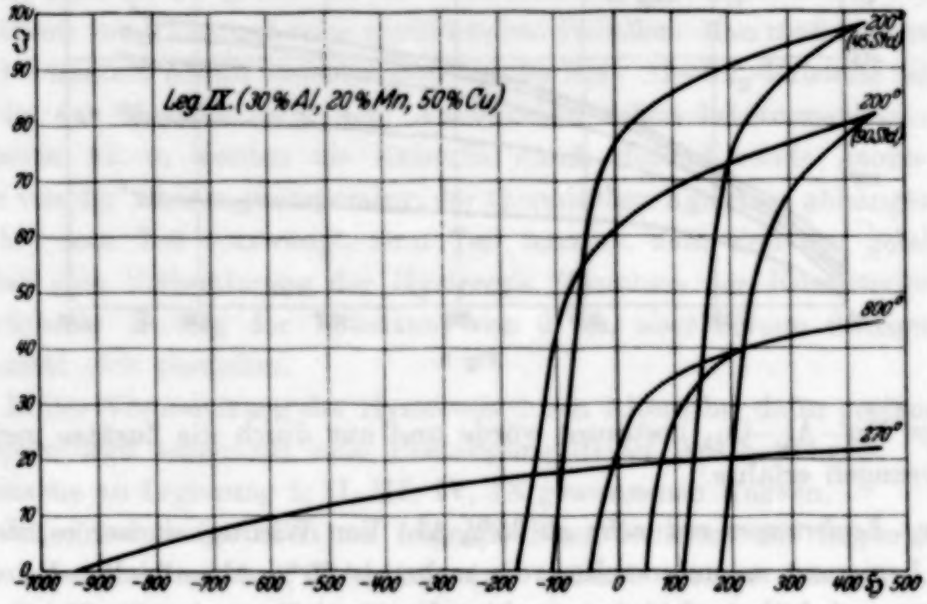


Fig. 10.

(Dørum, l. c.) bei geringen Prozentgehalten eintreten kann, während bei höherem Al-Gehalt das 8,7-Gitter entsteht, in das das Mn aufgenommen wird.

Ob die Anwendung höherer Felder, als sie uns zur Verfügung standen (2400 Ø) zu einer noch größeren Koerzitivkraft nach langer Alterung bei 270° führen würde, müssen wir dahingestellt sein lassen. Ebensowenig ist die Frage zu entscheiden, wie groß die Sättigungsintensität ist. Daß die Kurven durchaus reproduzierbar sind bei Einhaltung der Alterungsbedingungen nach vorangegangenem Abschrecken ist mehrfach nachgeprüft worden. Ein vorheriges Ausglühen des Gusses bei etwa 800° ist allerdings vor Beginn der Messungen notwendig, da andernfalls das Material offenbar inhomogen ist.

Die Messungen an der Legierung IX bei flüssiger Luft ergaben wie in den anderen Fällen Erhöhungen der Intensität und der Koerzitivkraft. Besonderheiten traten auch hier nicht auf.

Messungen bei höheren Temperaturen bis zum Curiepunkt, der zu 325° gefunden wurde, zeigten eine auffallend starke Abnahme der Intensität bei höheren Temperaturen. Es spricht dies wiederum für eine Gitterumwandlung. Nach dem Abkühlen fanden wir bei Zimmertemperatur dementsprechend auch einen niedrigeren Wert der Intensität.

3. Diskussion über die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierungsintensität.

In Fig. 11 bis 18 haben wir die Resultate unserer Intensitätsmessungen im Temperaturintervall von 0 bis 350° eingetragen und durch glatte Kurven verbunden. Es sind das die Werte, die sich bei einem äußeren Feld von etwa 500 Ø ergeben. Die Abhängigkeit der Intensität von der Temperatur ist bei anderen ferromagnetischen Materialien eingehend studiert worden. Die bei den Heuslerschen Legierungen vorliegende Abhängigkeit ist viel komplizierter deshalb, weil in dem Temperaturintervall Umwandlungen eintreten, wir also nicht ein und dasselbe Material bei verschiedenen Temperaturen vor uns haben. Die Beobachtungen in dem Temperaturintervall von 0 bis 350° ließen das von neuem deutlich erkennen. So bemerkten wir durch Messungen an Legierung I (Fig. 13), daß bei allen Temperaturen unter 280° sofort ein Anwachsen der Intensität einsetzte (eine Alterung), während bei Temperaturen oberhalb 300° die Intensität abnahm. (In anderen Fällen trat ein solches sofortiges Altern nicht hervor, das auch nur zu erwarten ist, wenn sich die Legierung in einem ganz bestimmten Ausgangszustand befindet.) In dem asymptotischen Einmünden der Kurven in der Nähe von 300°, die das Verhalten der Legierungen II, III, IX (Fig. 14, 15, 18) wiedergeben, dürfte man aber auch einen Hinweis auf Umwandlungen erblicken. Im Gegensatz zu der Abnahme der Intensität der Legierungen I, II, III bei Temperaturen in der Nähe von 300° und darüber nimmt die Intensität der Legierung V durch Altern bei diesen Temperaturen zu. Der Charakter der Kurve (Fig. 16, 17), die die Abhängigkeit der Intensität von der Temperatur darstellt, ist in der Nähe des Curiepunktes dementsprechend auch ein völlig anderer.

Des Vergleiches wegen wurde in den Fig. 11 bis 18 durch die gestrichelten Kurven die Abhängigkeit der Sättigungsintensität von der Temperatur wiedergegeben, die nach der Theorie von Langevin und Weiss zu erwarten ist, wenn der bei Zimmertemperatur beobachtete Intensitätswert als Sättigungswert angenommen wird und der Curiepunkt (bei 320 bis 350°) durch die Beobachtung festgelegt ist.

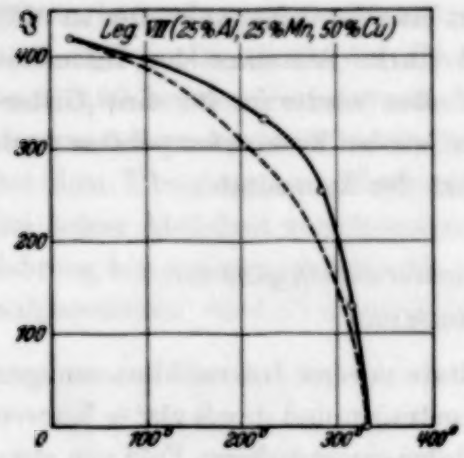


Fig. 11.

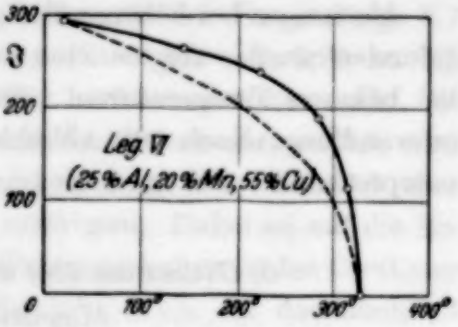


Fig. 12.

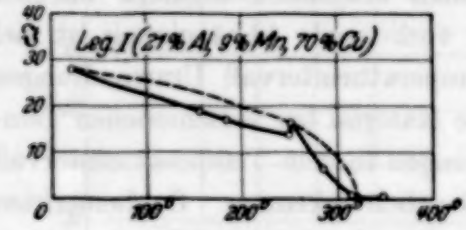


Fig. 13.

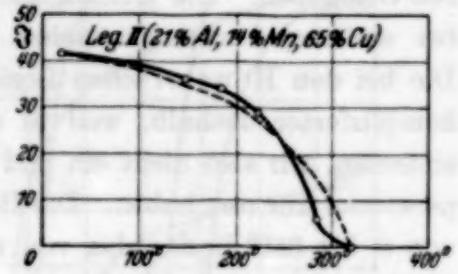


Fig. 14.

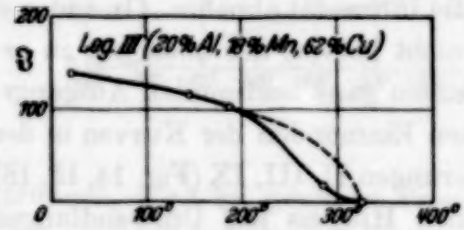


Fig. 15.

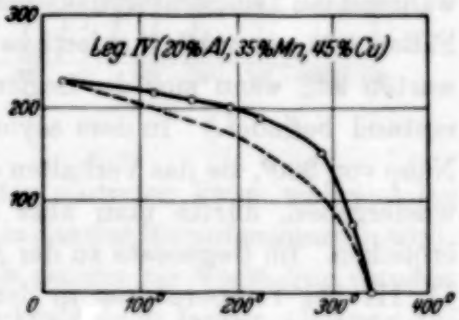


Fig. 16.

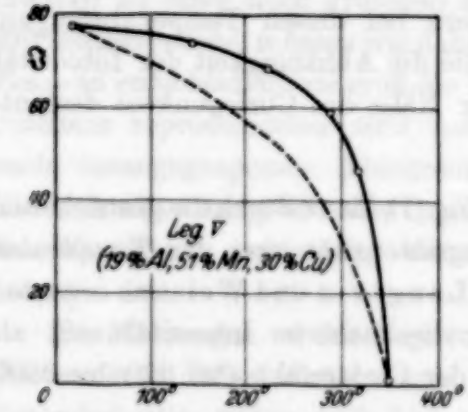


Fig. 17.

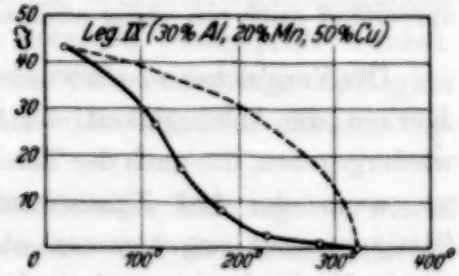


Fig. 18.

Bei der Mehrzahl der Legierungen liegen die beobachteten Werte oberhalb der theoretischen Kurve. Ausnahmen bilden die Legierungen I, III, IX, und zum Teil die Legierung II. Die Abweichungen der beobachteten Werte von der theoretischen Kurve nach oben und unten können folgende Gründe haben:

1. Die Differenz der in einem Feld von 500 Ø gemessenen Intensität und der Sättigungsintensität hängt von der Temperatur ab.

2. Die Beschaffenheit des Materials (die Zahl der magnetischen Elemente) hängt von der Temperatur ab.

Die unter 2. genannte Abhängigkeit entspricht der hier wiederholt vertretenen Auffassung von der Umwandlung. Und daß die Annäherung der Intensität bei 500 Ø an die Sättigung bei den verschiedenen Temperaturen erheblich verschieden sein kann, zeigen deutlich die Fig. 2 bis 9, die unsere Beobachtungen enthalten. Immerhin können wir aus den Beobachtungen einen Schluß auf die *Mindestzahl* der Magnetonen im Mn des Kristalles $MnAlCu_2$ ziehen und wollen dazu die Messungen an der Legierung VII benutzen.

Wir dürfen annehmen, daß bei Temperaturen unter Zimmertemperatur eine Strukturänderung nicht mehr eintritt, und wollen weiter zunächst annehmen, daß die bei Zimmertemperatur gemessene Intensität die Sättigungsintensität sei. Dann würde die theoretische Kurve die Temperaturabhängigkeit richtig darstellen müssen und ihre theoretisch festgelegte Fortsetzung den Sättigungswert bei dem absoluten Nullpunkt und damit die Magnetonenzahl N liefern. Mit $\mathfrak{J}_{20} = 430$ erhalten wir, da $\Theta - 273^0 = 330^0$, also $T : \Theta = 0{,}486$ und nach Weiss[1]) $\mathfrak{J}_{20} : \mathfrak{J}_{-273} = 0{,}80$ ist, als maximale, auf das Mn-Atom bezogene Magnetisierung bei -273^0:

$$\sigma_0 = \frac{\mathfrak{J}_{20}}{\varrho} A \frac{1}{0{,}8} = 17150,$$

wenn für die Dichte des Mn im Gitter Mn—Al—Cu_2 mit der Konstanten 5,950 Å

$$\varrho = \frac{4A}{5{,}95^3 \cdot 10^{-24} \cdot 6{,}06 \cdot 10^{23}} = 1{,}72$$

und für das Atomgewicht des Mn

$$A = 54{,}93$$

[1]) P. Weiss, Phys. ZS. **12**, 935, 1911.

genommen wird. Dann ist

$$N = 15{,}2^{1}).$$

Nun ist $\mathfrak{J}_{20} = 430$ aber sicher kleiner als der Sättigungswert, und die Abweichung der bei höheren Temperaturen gemessenen Werte von der theoretischen Kurve läßt überdies vermuten, daß bei Zimmertemperatur nur ein Teil der überhaupt möglichen Mn—Al—Cu_2-Kristalle gebildet ist. Für die Ableitung von N ist es daher sinnvoller, den Wert zugrunde zu legen, der von der gezeichneten theoretischen Kurve verhältnismäßig am weitesten nach oben abweicht, etwa den Wert $\mathfrak{J}_{300} = 200$ bei 300°. Legt man durch diesen Punkt und den durch die Beobachtung festgelegten Curiepunkt (330°) die theoretische Kurve, so ergibt sich für $\mathfrak{J}_{20}$ der Wert 580 und für N der Wert rund 20. Auch dieser Wert dürfte noch zu niedrig sein, da wir in $\mathfrak{J}_{300} = 200$ noch nicht den Sättigungswert bei 300° haben. Übrigens selbst wenn wir den wahren Sättigungswert und die richtige Zahl der gebildeten Mn—Al—Cu_2-Kristalle der Rechnung zugrunde legen könnten, würden wir vermutlich immer noch einen zu niedrigen Wert erhalten, da unsere Messungen nicht an einem Einkristall durchgeführt sind, der, wie Potter[2]) fand, in verschiedenen Richtungen verschiedene Magnetisierungsintensität zeigt, so daß ein Vielkristall nur einen Mittelwert der Intensität ergeben kann.

Man kann aus diesen Überlegungen somit den Schluß ziehen, daß die Magnetonenzahl des Mn in den Heuslerschen Legierungen, in denen die Kristallart Mn—Al—Cu_2 für die magnetischen Eigenschaften verantwortlich zu machen ist, jedenfalls nicht kleiner, wahrscheinlich erheblich höher ist als 20.

Es ist leicht zu sehen bzw. durch analoge Rechnung zu prüfen, daß man bei den anderen von uns untersuchten Legierungen zu einer Magnetonenzahl geführt wird, die die Zahl 20 nicht erreicht (die der Legierungen VIII

---

[1]) Ch. Sadron (Ann. de phys. **17**, 371, 1932) leitet aus Messungen an Ni—Mn- und an Co—Mn-Legierungen für reines Mn die Magnetonenzahl 15 ab. Für Mn in Salzen, d.h. für das Mn-Ion, wurde mehrfach der Wert 29 als Magnetonenzahl gefunden. Auf diesen Wert schlossen auch wir bei unserer Untersuchung der Cu—Mn-Legierungen (ZS. f. Phys. **80**, 735, 1933) für den Fall, daß das Mn in sehr großer Verdünnung im Cu eingeschlossen ist. Es mag im Anschluß daran noch darauf hingewiesen werden, daß, wie wir berechneten, die Messungen von Néel an Ag—Mn-Legierungen (Journ. de phys. et le Radium **3**, 160, 1932) bei Extrapolation auf unendlich große Verdünnung ebenfalls die Magnetonenzahl 29 als möglich erscheinen läßt..

[2]) H. H. Potter, l. c.

und VI kommen ihr am nächsten); das bedeutet — wenn wir 20 als die Mindestzahl annehmen —, daß in den anderen Legierungen weniger Mn—Al—Cu_2-Kristalle sich bilden, als nach den Atomverhältnissen möglich wäre, eine Aussage, die mit den hier dargelegten Ansichten übereinstimmt. Auch die Legierungen, die früher untersucht worden sind, verhalten sich so. Unter ihnen führt nur die von Haupt untersuchte bleihaltige mit 28% Mn (Nr. 36 der Tabelle) auf einen ähnlichen Wert. Die große Magnetisierungsintensität dieser Legierung spricht dafür, daß ein Bleizusatz die schnelle und vollständige Bildung der Mn—Al—Cu_2-Kristalle erleichtert. Eine wirkliche Erhöhung der bei der bleifreien Legierung nach dem Atomverhältnis schon möglichen Sättigungsintensität tritt vermutlich dadurch nicht ein, wie Take[1]) noch annehmen konnte.

4. Die früheren magnetischen Messungen.

Wir vergleichen nun mit den hier vorgetragenen Resultaten die Ergebnisse anderer Autoren[2]). Eine übersichtliche Zusammenstellung der bisher untersuchten Legierungen der hier behandelten Zusammensetzungen findet sich in Fig. 1 in der oben mitgeteilten Darstellungsart und in der Tabelle S. 397. Legierungen mit geringem Cu- und hohem Mn-Gehalt haben wir hierbei, um Platz zu sparen, fortgelassen; sie haben kein besonderes Interesse im Vergleich zu den hier behandelten. Ferner sind einige wenige Messungen unberücksichtigt geblieben, nämlich solche, die schon nach den Angaben des Verfassers vermutlich fehlerhaft, und solche, die rein qualitativer Natur und ohne genaueres Resultat geblieben sind, ferner auch einige aus der ersten Zeit, die im wesentlichen nur Bestätigungen der Arbeiten von Heusler und seinen Mitarbeitern waren.

Die Angaben der Magnetisierungsintensität $\mathfrak{J}$ bei $\mathfrak{H} = 150$ Ø in der Tabelle sind nicht sehr bedeutungsvoll. Immerhin geben sie doch einen gewissen Anhalt; sie kommen der Sättigung selten nahe und hängen meist stark von der

---

[1]) E. Take, Ann. d. Phys. **20**, 849, 1906.

[2]) Auf die metallographischen Untersuchungen soll demnächst eingegangen werden. Hier sei nur mitgeteilt, daß das vorliegende Material, unter anderem auch das von O. Heusler (wie auch unsere eigenen Messungen), mit der hier vorgetragenen Auffassung durchaus in Einklang zu bringen ist. Die Annahme von mindestens zwei Phasenbestandteilen mit magnetischen Eigenschaften, die Kussmann und Scharnow (l. c.) auf Grund einiger Beobachtungen glaubten machen zu müssen, scheint uns weder durch ihre metallographischen noch durch ihre magnetischen Befunde genügend begründet zu sein. Wir kommen darauf bei anderer Gelegenheit zurück.

thermischen Vorbehandlung ab, vgl. unsere in den Figuren wiedergegebenen Beobachtungen und die Takeschen Resultate. Recht unsicher sind die Resultate aus Messungen an Legierungen, die vor langdauernder Alterung vorgenommen wurden, wenn das Material nach Herstellung und Bearbeitung nicht bei hohen Temperaturen (700 bis 800°) geglüht (homogenisiert) worden ist. Leider kann man nicht immer aus den Angaben entnehmen, ob das geschah.

Wir haben in der Tabelle eine Gruppierung vorgenommen, deren Zweckmäßigkeit aus der graphischen Darstellung hervorgeht, so daß darüber nichts hinzuzufügen ist. Die Gehalte sind aus den Angaben der Gewichtsprozente der Autoren berechnet und auf volle Einheiten abgerundet. Man erkennt aus der Tabelle an der Hand der Darstellung, daß beim Annähern an die Legierung Mn—Al—Cu_2 die Intensität der Magnetisierung der Legierung zunimmt; man erkennt die starke Abhängigkeit vom Al-Gehalt, den schnellen Abfall, wenn der Al-Gehalt 25% überschreitet, den geringen Einfluß des Mn-Gehaltes, wenn annähernd 25% Al vorhanden sind, und man sieht vor allem den engen Zusammenhang der magnetischen Erscheinungen mit dem Auftreten verschiedener Gitter (vgl. hierzu das in der Zusammenfassung Gesagte). Weiterhin sieht man leicht die qualitative Übereinstimmung der bisher gewonnenen Resultate mit unseren Messungen. Nicht tabellenmäßig wiederzugeben ist die von vielen Forschern beschriebene Beobachtung, daß beim Altern im allgemeinen die Koerzitivkraft erst zu, dann wieder mehr oder weniger stark abnimmt, eine Beobachtung, auf die wir mehrfach hingewiesen haben und die wir bestätigen konnten.

Die Deutung der Erscheinungen ist bisher eine andere gewesen, als die, die wir auf Grund der Messungen von Persson und auf Grund unserer eigenen Untersuchungen hier vorgebracht haben, und die sich an die von Persson wahrscheinlich gemachte anschließt. Doch soll hier ausdrücklich betont werden, daß in den früheren Deutungen, die Heusler und Richarz und weiter Take gegeben haben, in gewissem Sinne die unserige enthalten ist. Ihre Anschauungen haben auf Grund moderner Kenntnis, vor allem der Kristallstruktur fester Körper, eine moderne Fassung und Spezialisierung gefunden. So nahm Heusler[1]) nach seinen eigenen Untersuchungen und denen des Marburger Instituts an, daß eine Molekel $(Mn, Cu)_3$-Al oder ein Molekülkomplex dieser Zusammensetzung, vielleicht nur in kristallisiertem Zustande, Träger der magnetischen Eigenschaften sei. Und Take[2]) kommt

[1]) F. Heusler, Phys. ZS. **13**, 897, 1912 und a. a. O.
[2]) E. Take, l. c., 1911.

zu folgender Erklärung der Alterungserscheinungen unter Bezugnahme auf die Heuslersche Annahme (l. c. S. 91 und 94): „Durch die Alterung wird die Bildung von ferromagnetischen Molekularmagneten hervorgerufen. Vollständig verschieden von dieser Strukturänderung existiert noch eine weitere Strukturumlagerung, welche mit zunehmender Alterungsdauer die freie Richtbarkeit der Molekularmagnete stark vermindert."

Wir glauben, daß die Mn—Al—Cu_2-Kristalle, die auch in *den* Legierungen sich bilden können, die *nicht* aus 25% Mn, 25% Al, 50% Cu bestehen, die Träger sind, und zwar auch dann noch, wenn sie durch eingetretene Mn-Atome oder durch Auswechslung von Cu- und Mn-Atomen in geringer Zahl etwas verzwängt sind. Der von der Temperatur und vom Prozentgehalt der Komponenten abhängende Betrag an Mn—Al—Cu_2-Kristallen ist maßgebend für die Form der Magnetisierungskurve und für die Höhe der Sättigung.

Curietemperatur. In einem Punkt besteht eine wesentliche Diskrepanz zwischen unseren Resultaten und den früher gewonnenen, das ist in der Angabe der Curietemperaturen. Take findet bei seiner Legierung, daß nach einer Alterung bei 80° schon bei 110° die durch die Alterung entstandene Magnetisierbarkeit verschwindet, daß aber dieser Curiepunkt höher hinaufrückt, wenn die Alterung bei höherer Temperatur vorgenommen wird; bei 265° liegt nach seinen Angaben der „stabile" Umwandlungspunkt. Dørum hat für die von ihm untersuchten Legierungen, die auch Preusser (s. unten) vorlagen, Curiepunkte bestimmt und findet im allgemeinen (wie Preusser, Heusler u. a.) ebenfalls ein Ansteigen nach geeigneter Alterung (primärer, sekundärer, tertiärer Umwandlungspunkt); die von ihm angegebenen Werte liegen zwischen 180 und 360°.

Wir dagegen beobachteten in den von uns untersuchten Fällen immer annähernd die gleichen Curietemperaturen von etwa 330° und sahen in dieser Beobachtung eine Stütze für die Anschauung, daß wir es immer mit dem gleichen Material Mn—Al—Cu_2 als Träger der magnetischen Eigenschaften zu tun haben.

Zu dieser Differenz ist folgendes zu sagen. Die Apparatur, mit der wir die Curiepunkte bestimmten, war zweifellos empfindlicher als die, die die genannten Forscher benutzten. Und außerdem kamen bei unseren Messungen erheblich höhere Feldstärken zur Anwendung. So konnten wir auch bei den Temperaturen, bei denen die Magnetisierungsintensität sehr klein war, sei es infolge der Nähe des Curiepunktes, sei es infolge des Mangels an Mn—Al—Cu_2-Kristallen, genau prüfen, z. B. auch durch Messung bei verschiedenen Feldstärken, ob das untersuchte Material para- oder ferro-

magnetisch war. Da wir ferner in wenigen Minuten die höheren Temperaturen erreichten, konnten wir auch die *bei* diesen Temperaturen eintretenden Änderungen im magnetischen Verhalten feststellen, die auf ein Verschwinden der magnetischen Elemente zurückzuführen waren (die Änderung des magnetischen Momentes dürfte keine thermische Nachwirkung zeigen). Z. B. hatten auch uns die Messungen an Legierung II nach längerem Warten bei 265° zu der Annahme des Curiepunktes bei dieser Temperatur geführt; die genauere Nachprüfung lehrte aber, daß bei dieser Temperatur während des Wartens eine Änderung der Substanz im Sinne des Verschwindens von Mn—Al—Cu_2 eingetreten war, so daß der Versuch der Curiepunktsbestimmung der Legierung im ursprünglichen Zustande nach längerem Warten bei 265° seinen Sinn verlor. Die Fig. 11 bis 18 illustrieren deutlich diese Verhältnisse. Wir glauben daher, daß unsere hier vorgetragene Auffassung über den Curiepunkt und seine Bestimmung zu 330° zu Recht besteht.

Die in der Tabelle gebrauchten Abkürzungen.

A. P. Asteroth, Dissertation Marburg 1907; Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 21, 1908.
D. H. O. Dørum, Wiss. Ak. Oslo 1929, Nr. 10; L. Harang, ZS. f. Krist. **65**, 261, 1927.
G. E. Gumlich, Ann. d. Phys. **16**, 535, 1905.
H. E. Haupt, Dissertation Marburg 1904; Ges. z. Bef. d. Naturw. Marburg **13**, 263, 1904.
KS. A. Kussmann u. B. Scharnow, ZS. f. Phys. **47**, 770, 1928.
Pe. E. Persson, ZS. f. Phys. **57**, 115, 1929.
Pr. W. Preusser, Dissertation Marburg 1908.
St. W. Starck, Dissertation Marburg 1904; Ges. z. Bef. d. Naturw. Marburg **13**, 263, 1904.
T. E. Take, Abh. d. kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen **8**, Nr. 2, 1911.
VB. 29, bzw. 33. S. Valentiner u. G. Becker, ZS. f. Phys. **57**, 283, 1929 u. die vorliegende Arbeit.
Y. J. F. T. Young, Phil. Mag. **46**, 291, 1923.
a abgeschreckt.
e nach Erstarren abgeschreckt.
g gealtert.
g g besonders lange gealtert.
l langsam gekühlt.
u unbekannte Wärmebehandlung.
(*s*) vor einer Intensitätsangabe bedeutet, daß sich der Wert auf so hohes Feld bezieht, daß er als Sättigungswert gelten kann.
[ ] In Klammern sind Sättigungswerte mitgeteilt, zu denen wir aus Messungen von Dørum durch graphische Extrapolation gelangten.

Die Bezeichnungen vor den Anfangsbuchstaben der Autorennamen sind die von den betreffenden Autoren gewählten Bezeichnungen der Legierungen.

Tabelle.

Nr.	Atomprozente Al	Mn	Cu	Herkunft und Bezeichnung	Wärmebehandlung	$\mathfrak{Z}$ in Gauß bei 150 Ø
A. Legierungen mit weniger als 20 % Al.						
a) 1	8	29	63	34 H.	*g*	0
2	12	29	59	35 H.	*g*	gering
				35 D.	*a*	0
					u	28
					g g	75
b) 3	18	10	72	c KS.	„ähnlich Nr. 5 und 6"	
4	15	14	71	100 Pr.	*u*	0
					g g	85
				100 D.	*g g*	60
c) 5	18	16	66	b[2]) KS.	*l*	(*s*) 175
					g g	(*s*) 190
6	18	17	65	a[1]) KS.	*l*	(*s*) 150
					g g	(*s*) 208
				104 A.	*g*	242
				104 D.	*a*	0
					g g	160 [220]
d) 7	18	27	55	38 St.	*e*	97
				38 H.	*g*	203
8	17	28	55	16 Pe.	*u*	mittel
9	18	28	54	37 St.	*e*	119
				37[2]) H.	*g g*	226
				37 D.	*u*	280
					g g	360 [420]
10	19	29	52	36[2]) H.	*g g*	264
				36 D.	*u*	300
					g g	350 [400]
e) 11	16	34	50	26 Pe.	*u*	schwach
12	14	43	34	27 Pe.	*u*	schwach
B. Legierungen mit etwa 20 % Al.						
a) 13	21	7	72	122 Pr.	*g*	0
I	21	9	70	VB. 33	*a*	0
					g g	20
b) 14	21	13	66	99 Pr.	*g*	90
				99 D.	*u*	14
					g g	130
15	20	14	66	21 Pe.	*u*	schwach
16	21	14	65	T.	*g g*	(*s*) 180
				VB. 29	*a*	0
					g g	mittel

[1]) Die von ihnen beschriebene Abnahme von $\mathfrak{Z}$ und Zunahme der Koerzitivkraft beim Altern nach langsamem Abkühlen ist nicht ganz verständlich, hängt aber wohl mit der besonderen Art der Abkühlung zusammen.

[2]) Nach Erhitzen auf 400 bis 500° und Altern bei 200, 220, 150, 110° wenig magnetisierbar.

Nr.	Atomprozente Al	Mn	Cu	Herkunft und Bezeichnung	Wärmebehandlung	$\mathfrak{Z}$ in Gauß bei 150 Ø
II				VB. 33	*a*	0
					g g	110
III	20	18	62	VB. 33	*a*	0
					g g	180
17	20	20	60	25 Pe.	*u*	schwach
c) IV	20	35	45	VB. 33	*a*	130
					g g	220
V	19	51	30	VB. 33	*a*	35
					g g	35
C. Legierungen mit mehr als 21% und weniger als 30% Al.						
a) 18	25	2	73	52 Pe.	*a*	0
					g	0
19	25	3	72	130 Pr.	*g*	0
20	25	6	69	51 Pe.	*a*	0
					g	schwach
21	26	6	68	131 Pr.	*g*	0
22	22	8	70	24 Pe.	*u*	0
b) 23	25	10	65	d[1]) KS.	*a, g*	
24	25	11	64	50 Pe.	*a*	?
25	26	12	62	98 Pr.	*u*	162
					g	211
				98 D.	*u*	120
					g g	150 [200]
26	29	12	59	115 Pr.	*g g*	96
				116 D.	*u*	120
					g g	123 [170]
27	26	14	60	49 Pe.	*a*	schwach
					g	mittel
c) 28	27	17	56	128 Pr.	*g*	258
29	27	18	55	132 Pr.	*g*	274
				132 D.	*u*	242
					g g	246 [300]
				127 Pr.	*g*	268
30	25	19	56	54 Pe.	*a*	schwach
31	28	19	53	133 Pr.	*g*	259
				133 D.	*u*	202
					g g	210 [300]
32	22	20	58	II[2]) G.	*u*	135
					g g	238
33	25	20	55	8 Pe.	*a*	stark
VI				VB. 33	*a*	250
					g g	250
34	25	21	54	48 Pe.	*a*	stark
35	29	22	49	I G.	*u, g*	325

[1]) Angaben über $\mathfrak{Z}$ fehlen; die Koerzitivkraft wird zu 30 Ø angegeben.
[2]) Mit 1,2% Pb.

Nr.	Atomprozente			Herkunft und Bezeichnung	Wärmebehandlung	$\mathfrak{Z}$ in Gauß bei 150 Ø
	Al	Mn	Cu			
d) 36	23	23	54	P_{10}[1]) H.	*g g*	503
37	25	23	52	53 Pe.	*a*	stark
38	27	23	50	33 H.	*g g*	377
39	27	24	49	41 St.	*e*	397
				41 H.	*g*	402
				41 D.	*u*	334
					g g	342 [415]
40	22	25	53	20 St.	*e*	390
				20 H.	*g g*	400[2])
				20 D.	*a*	212
					u	370
					g g	385 [400]
VII	25	25	50	VB. 33	*a*	400
					g g	390
41	28	25	47[5])	32 H.	*g*	430[3])
				32 D.	*u*	276
					g	280 [430]
42	24	26	50	8a Pe.	*a*	sehr stark
					g	sehr stark
				43 H.	*g g*	422[4])
				43 St.	*e*	405
				43b D.	*a*	222
					u	342
					g g	388 [430]
VIII	25	26	49	VB. 33	*a*	390
					g g	410
43	22	27	51	39 St.	*e*	290
				39 H.	*g g*	340
44	25	27	48	30 Pe.	*a*	mittel
45	27	27	46	IIIa Y.	*u, a*	schwach
e) 46	25	31	44	46 Pe.	*a*	mittel
					g	stark
47	25	32	43	34a Pe.	*a*	mittel
48	25	39	36	45 Pe.	*a*	mittel
D. Legierungen mit 30% und mehr Al.						
a) 49	30	8	62	120 Pr.	*g*	68
50	30	9	61	e D.	*u*	67
					g g	75
51	30	15	55	119 Pr.	*g*	210
				119 D.	*u*	119
					g g	121
						220

[1]) Bleihaltig.
[2]) Bei $\mathfrak{H} = 100$ Ø.
[3]) Sättigungswert nach Haupt 453.
[4]) Sättigungswert nach Haupt 465.
[5]) Die Beobachtungen von Asteroth an einer solchen Probe widersprechen dem Befund von H. und D.; er findet eine geringe Intensität der Magnetisierung (bei „sehr sprödem" Material).

Nr.	Atomprozente			Herkunft und Bezeichnung	Wärmebehandlung	$\mathfrak{Z}$ in Gauß bei 150 Ø
	Al	Mn	Cu			
IX	30	20	50	VB. 33	*a*	37
					g g	90
52	30	22	48	IVa Y.	*u*	53
					a	9
53	30	23	47	134 Pr.	*g*	183
				134 D.	*u*	10
					g g	14
b) 54	37	1	62	b D.		0
55	36	2	62	c D.		0
56	35	5	60	d D.		0
c) 57	32	12	56	96 Pr.	*g*	36
				36 D.	*u*	12
					g g	14
58	31	16	53	108 Pr.	*g g*	65
				108 D.	*u*	20
					g g	20
d) 59	32	23	45	123 Pr.	*g*	2,5
60	33	23	44	125 Pr.	*g*	0
				5 Pe.	*u*	0
61	34	23	43	126 Pr.	*g*	0
62	36	23	41	124 Pr.	*g*	4
63	37	23	40	114 Pr.	*g*	16
64	36	26	38	23 Pe.	*u*	0
e) 65	39	21	40	7 Pe.	*u*	0
66	42	20	38	117, 118 Pr.	*g g*	14,5
67	42	14	44	22 Pe.	*u*	0
68	43	10	47	97 Pr.	*g*	0

5. Meßmethoden und Meßeinrichtungen.

Die Magnetisierungsintensitäten bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur der flüssigen Luft wurden ballistisch mit der früher beschriebenen Apparatur gemessen[1]). Für die Messungen bei höheren Temperaturen wurde eine im Prinzip gleiche Anordnung gebaut, die aber gestattete, die Probe bis auf 720° zu erhitzen:

In der Magnetisierungsspule befand sich koaxial ein Neusilberrohr von 1 m Länge, 9 mm innerem Durchmesser und $^1/_2$ mm Wandstärke, das an den Enden je 12 cm lang auf 12 mm verstärkt ist. Dieses Rohr diente als Ofen und konnte durch Wechselstrom von max. etwa 300 A (der über einen Schubtransformator stufenlos von 0 an geregelt werden konnte) auf Temperaturen bis 720° geheizt werden, wobei das mittlere Stück von etwa 50 cm Länge praktisch dieselbe Temperatur besaß. Es ist durch

[1]) S. Valentiner u. G. Becker, ZS. f. Phys. **80**, 735, 1933.

eine 3 mm starke Asbestschicht thermisch isoliert gegen einen 95 cm langen Kühlmantel, der 2 mm stark und von Wasser durchflossen ist.

In 30 cm Abstand voneinander sind auf dem Kühlmantel zwei identische Induktionsspulen befestigt, die gegeneinandergeschaltet wurden, so daß spontane Schwankungen des Feldes, das von der 90 cm langen umgebenden Magnetisierungsspule herrührte, keinen Einfluß auf das Spiegelgalvanometer hatten.

Zur Messung der Magnetisierungsintensität wurde die gegen die Induktionsspulen lange zylindrische Probe mit einem Pythagorasstab in der fast senkrecht stehenden Anordnung schnell aus der einen Induktionsspule in die andere geschoben, wobei durch einen außen befindlichen, mit verstellbaren Anschlägen versehenen Schlitten dafür gesorgt war, daß die Mitten der verschieden langen Proben stets von Spulenmitte bis Spulenmitte gelangte. Durch diese Anordnung wird die 1,4fache Empfindlichkeit gegenüber einer einzelnen Induktionsspule von gleichem Wickelraum und gleichem Ohmschen Gesamtwiderstand erzielt.

Die Temperatur im Innern des Ofens wurde mit einem Kupfer-Konstantan-Thermoelement, das von oben bis in die Zone konstanter Temperatur reichte, gemessen. Die Probe blieb auf ihrem Wege stets in einem Felde, das auf unter 1% konstant ist. Um die Probe elektrisch gegen das stromdurchflossene Heizrohr zu isolieren, wurden Porzellanringe von etwas größerem Durchmesser als die Probe auf die etwas verjüngten Enden aufgekittet.

Durch Vorschalten induktionsfreier Widerstände wurde die Empfindlichkeit des Galvanometers den wechselnden magnetischen Eigenschaften angepaßt. Bei voller Empfindlichkeit des Galvanometers gibt ein Stab von 8,7 mm Durchmesser bei der Feldstärke 500 Ø einen Ausschlag von 1 mm für $\varkappa = 1 \cdot 10^{-6}$. Die Eichung erfolgte bei allen Empfindlichkeiten durch An- und Abschalten einer kleinen Feldstärke, während die eine Induktionsspule umgepolt, also beide hintereinandergeschaltet waren. Da in die Eichung (Valentiner und Becker, l. c.) der mittlere Querschnitt der Induktionsspulen, der durch Ausmessen bestimmt wurde, eingeht, sei mitgeteilt, daß die gleiche Probe in diesem neuen Induktionsapparat und in dem älteren (für $t \leqq 20^0$) bei Zimmertemperatur die gleichen Werte der Magnetisierung ergab.

Durch einen Lufttransformator, dessen Primärspule vom Heizstrom durchflossen wurde und dessen Sekundärspule im Galvanometerkreis lag, konnte der bei den hohen Empfindlichkeiten störende Einfluß des Heizstromes auf die Induktionsspulen ausgeschaltet werden.

Bei den graphischen Darstellungen $\mathfrak{J} = f(\mathfrak{H})$ ist die Scherung berücksichtigt.

Zusammenfassung.

1. Der Kristall Mn—Al—Cu_2 enthält das Mn in solcher Verteilung und Gitteranordnung, daß es seine magnetischen Eigenschaften entfalten kann. Es wirkt in dieser Verteilung als ferromagnetisches Element mit mindestens 20 Weissschen Magnetonen. Der Curiepunkt liegt bei etwa 330°. Die magnetisierbaren Mn—Al—Cu-Legierungen enthalten diesen Kristall in größerer oder kleinerer Menge. Besonders kräftig magnetisierbar ist die Legierung mit 25% Mn, 25% Al, 50% Cu.

2. Die genannte Legierung zeigt, wie von Persson nachgewiesen wurde, ein körperzentriertes Gitter mit Überstruktur von der Kantenlänge 5,950 Å sowohl nach dem Abschrecken von 800° und höheren Temperaturen wie nach dem Altern bei Temperaturen unter 350°.

3. Bei Temperaturen zwischen 350 und 700° treten statt der Kristallart Mn—Al—Cu_2, wie die Röntgenstrahlanalyse zeigt, die Arten Al—Cu_3 und Mn—Al—Cu_2 mit eingebauten Mn-Atomen auf, weshalb das Material, das aus einer Temperatur dieses Gebietes abgeschreckt ist oder bei einer solchen Temperatur gealtert wurde, sich weniger stark magnetisierbar erweist, als das unter 2. genannte.

4. Der Sättigungswert der Legierungen anderer Zusammensetzung ist durch die Menge des zur Bildung von Mn—Al—Cu_2-Kristallen dienenden Mn bestimmt, die von dem Prozentgehalt der Komponenten der Legierung und von der Temperatur, daher auch von der Wärmebehandlung abhängt. Die Koerzitivkraft nimmt bei der Alterung im allgemeinen erst zu, dann wieder ab, und zwar deshalb, weil beim Altern und Einordnen des Mn in eine für die magnetischen Eigenschaften günstige Lage durch Änderung des Gitters Spannungen auftreten, die bei fortschreitender Einordnung geringer werden. Der Curiepunkt hängt wenig von der Zusammensetzung der Legierung ab. Diese Abhängigkeit ist analog der Abhängigkeit des Curiepunktes anderer ferromagnetischer Substanzen von fremden Beimischungen.

5. Überschüssiges Mn kann zum Teil in das Gitter Mn—Al—Cu_2 unter Änderung der Kantenlänge eintreten, ohne allzusehr die magnetischen Eigenschaften zu verändern. Überschüssiges Al stört die Ausbildung der Kristalle Mn—Al—Cu_2 und bildet leicht mit dem Cu dieser Kristalle den Kristall Al—Cu_3, der auch bei der Legierung mit 25% Mn, 25% Al, 50% Cu in geringerem oder höherem Maße bemerkt worden ist.

6. Beträgt der Gehalt an Al auch nur wenig mehr als 25%, so tritt beim Altern das Gitter mit der Kantenlänge 5,833 bis 5,950 Å zurück hinter dem Gitter mit der Konstanten 8,7. Die magnetischen Eigenschaften sind bei solchen Legierungen schwach. Bemerkenswert ist die sehr große Koerzitivkraft bei geringer Sättigung, wenn die Zusammensetzung nicht stark von Al—Mn—Cu_2 abweicht (z. B. $\mathfrak{H}_c = 900$ Ø bei der Legierung: 25% Mn, 30% Al, 45% Cu).

Der bei der Untersuchung benutzte Hochfrequenzinduktionsofen wurde uns von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt, wofür wir der Notgemeinschaft auch hier unseren Dank aussprechen.

Clausthal, Physikalisches Institut der Bergakademie, April 1933.

Über das Funkenspektrum des Bariums.

Von **Ebbe Rasmussen** [1]) in Berlin-Charlottenburg.

(Eingegangen am 24. April 1933.)

Durch Aufnahmen mit einer Hohlkathode wurde die Analyse des Ba II-Spektrums durch 57 neue Kombinationen und 23 neue Terme vervollständigt. Eine Über-Bergmannserie gestattete zwischen früheren Diskrepanzen in der Analyse zu entscheiden sowie eine genaue Grenze zu berechnen. Außerdem wurden zusammengestellt zwei Bergmannserien $3\,D - mF$ und $4\,D - mF$ und zwei neue Kombinationsserien $3\,P - mS$ und $3\,P - mD$. Die F-Terme zeigten anomalen Verlauf und Aufspaltung ähnlich wie in dem bekannten Fall Al II.

Im Funkenspektrum des Bariums waren bisher nur 30 Linien eingeordnet, und außerdem waren verschiedene Auffassungen über wesentliche Einzelheiten zu finden. Dieses gilt besonders für den tiefsten D-Term, welcher, wie auch in den Funkenspektren von Ca und Sr, größer als der tiefste P-Term und deswegen auch metastabil ist. Dieser tiefste D-Term kann nun teils durch die Kombination $3\,D - 2\,P$ und teils durch die Bergmannserie $3\,D - mF$ festgelegt werden. Als Kombination $3\,D - 2\,P$ galt früher nach Saunders ein ultrarotes, zusammengesetztes Dublett ($\lambda > 10000$ Å), wodurch $3\,D$ einen Wert etwa 68000 cm^{-1} bekam. Im Gegensatz zu dieser Auffassung, welche in Fowler: Report on series in line spectra, sowie in Grotrian: Graphische Darstellung der Spektren angeführt ist, hat zuerst Popow[2]) durch den Zeemaneffekt drei starke Linien 5853, 6143, 6497 als Kombination $3\,D - 2\,P$ gedeutet, wodurch der Term $3\,D$ den Wert etwa 75000 cm^{-1} bekam. Diese Deutung ist auch in Paschen-Götze: Seriengesetze der Linienspektren zu finden. Die Lage der Bergmannserie im Schumanngebiet rührt von dem jedenfalls anomal großen Wert des $3\,D$-Terms her, und deswegen ist diese Serie auch wenig bekannt.

Um zwischen diesen verschiedenen Deutungen zu entscheiden, wurde nun das Ba II-Spektrum mit einem 1,5 m-Hilger-Littrow-Spektrographen mit einem 30°-Glasprisma im Gebiet 7000 bis 3500 Å photographiert. Als Lichtquelle wurde eine Hohlkathode aus Kohle in einer Heliumentladung

---

[1]) Rockefeller Foundation Fellow.

[2]) S. Popow, Ann. d. Phys. **45**, 147, 1914.

benutzt, welche sich nach den Untersuchungen von Paschen[1]) für die Analyse der Funkenspektren als geeignet erwiesen hat.

In die Kathode wurden etwa 50 Milligramm $BaCl_2$ hineingebracht, und das Helium zirkulierte während der Entladung durch einen Behälter mit Holzkohle in flüssiger Luft. Mit einem Strom von 0,8 bis 1,0 Amp. war das Ba-Spektrum sehr lichtstark, und die Ba II-Linien konnten durch ihr Aussehen leicht von den Ba I-Linien unterschieden werden, wenn man genügend hohen Druck (4 bis 5 mm) hatte, weil die Ba II-Linien dann an der Mitte schwächer als an den Enden waren, während die Ba I-Linien gleichmäßige Intensität in ihrer ganzen Länge hatten.

Die Aufnahmen zeigten viele neue Ba II-Linien, welche teils gegen Heliumnormale, teils gegen gut bekannte Ba I-Linien und Cl II-Linien unter Verwendung einer Hartmannformel gemessen wurden. Die Messungsgenauigkeit variierte von etwa 0,1 Å im Roten bis etwa 0,02 Å im Violetten. Die Linien, die fast alle gedeutet werden konnten, sind zusammen mit anderen neu gedeuteten, von früher bekannten Linien in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die Zahlen in den Termbezeichnungen sind Laufzahlen.

Zunächst wurde eine neue Serie gefunden, die wegen des wasserstoffähnlichen Charakters der Laufterme als Über-Bergmannserie $4F - mG$ erkannt wurde. Diese Serie, welche unter Verwendung einer Ritzformel zur genauen Bestimmung der Grenze benutzt wurde, ist in der Tabelle 2 wiedergegeben. Die Linie $4F_{5/2} - 9G$ konnte nicht beobachtet werden, weil sie mit der He-Linie 3705 zusammenfällt.

Die Grenzbestimmung gab die in Tabelle 2 oben angeführten Werte der Grenzterme $4F_{7/2}$ und $4F_{5/2}$, welche im Widerspruch zur Saunders-Fowlerschen Auffassung stehen und nur mit der Popow-Paschenschen Deutung vereinbar sind, weil die Addition der Wellenzahlen des ersten Gliedes der Bergmannserie zu diesen Grenztermen die Werte $3D_{5/2} = 75012$ und $3D_{3/2} = 75813$ gibt. Die Über-Bergmannserie würde normalerweise im Ultrarot verlaufen, ist aber in diesem Spektrum gegen kürzere Wellenlängen verschoben, weil auch der tiefste F-Term anomal groß ist.

Um auch die F-Termreihe zu erweitern, wurde nun die Bergmannserie $3D - mF$ unter Verwendung von Messungen von Selwyn[2]) und Lyman[3]) revidiert. Das erste Glied, das zuerst richtig von Popow erkannt wurde,

---

[1]) F. Paschen, Ann. d. Phys. **71**, 142, 1923; **71**, 537, 1923.; Sitz. Preuß. Ak. d. Wiss. 1928, S. 536.

[2]) E. W. H. Selwyn, Proc. Phys. Soc. **41**, 392, 1929.

[3]) Th. Lyman, Astrophys. Journ. **35**, 341, 1912.

Tabelle 1.

J	λ_{Luft}	ν_{vac}	Kombination	Bemerkungen
1	8737,71	11 441,51	$4\,D_{3/2} - 5\,F_{5/2}$	Meggers
1	8710,74	11 476,95	$4\,D_{5/2} - 5\,F_{7/2}$	Meggers
10	6874,09	14 543,37	$4\,F_{7/2} - 5\,G$	
10	6769,62	14 767,81	$4\,F_{5/2} - 5\,G$	
5	6378,91	15 672,33	$3\,P_{3/2} - 4\,S_{1/2}$	
4	6135,83	16 293,21	$3\,P_{1/2} - 4\,S_{1/2}$	
3	5999,85	16 662,48	$3\,P_{3/2} - 6\,D_{3/2}$	
8	5981,25	16 714,29	$3\,P_{3/2} - 6\,D_{5/2}$	
8	5784,18	17 283,75	$3\,P_{1/2} - 6\,D_{3/2}$	
3	5480,30	18 242,12	$4\,F_{7/2} - 6\,D_{5/2}$	$\nu_{\text{ber.}} = 18\,239{,}94$
2	5428,79	18 415,21	$4\,F_{5/2} - 6\,D_{3/2}$	$\nu_{\text{ber.}} = 18\,412{,}70$
2	5421,05	18 441,50	$4\,D_{5/2} - 6\,F_{5/2}$	
10	5391,60	18 542,23	$4\,D_{5/2} - 6\,F_{7/2}$	
8	5361,35	18 646,85	$4\,D_{3/2} - 6\,F_{5/2}$	
10	5013,00	19 942,59	$4\,F_{7/2} - 6\,G$	
3	4997,81	20 003,20	$3\,P_{3/2} - 5\,S_{1/2}$	
10	4957,15	20 167,27	$4\,F_{5/2} - 6\,G$	
2	4850,84	20 609,25	$3\,P_{3/2} - 7\,D_{3/2}$	
3	4847,14	20 624,98	$3\,P_{1/2} - 5\,S_{1/2}$	
8	4843,46	20 640,65	$3\,P_{3/2} - 7\,D_{5/2}$	
8	4708,94	21 230,28	$3\,P_{1/2} - 7\,D_{3/2}$	
3	4644,10	21 526,69		
2	4509,63	22 168,57	$4\,F_{7/2} - 7\,D_{5/2}$	$\nu_{\text{ber.}} = 22\,166{,}30$
4	4405,23	22 693,94	$3\,P_{3/2} - 6\,S_{1/2}$	
3	4329,62	23 090,24	$3\,P_{3/2} - 8\,D_{3/2}$	
2	4326,74	23 105,61	$4\,D_{5/2} - 7\,F_{7/2}$	
6	4325,73	23 111,01	$3\,P_{3/2} - 8\,D_{5/2}$	
8	4309,32	23 199,01	$4\,F_{7/2} - 7\,G$	
2	4297,60	23 262,28	$4\,D_{3/2} - 7\,F_{5/2}$	
3	4287,80	23 315,45	$3\,P_{1/2} - 6\,S_{1/2}$	
8	4267,95	23 423,88	$4\,F_{5/2} - 7\,G$	
5	4216,04	23 712,28	$3\,P_{1/2} - 8\,D_{3/2}$	
2	4083,77	24 480,29	$3\,P_{3/2} - 7\,S_{1/2}$	
3	4036,26	24 768,44	$3\,P_{3/2} - 9\,D_{5/2}$	
5	3949,51	25 312,46	$4\,F_{7/2} - 8\,G$	
2	3939,67	25 375,68	$3\,P_{1/2} - 9\,D_{3/2}$	
5	3914,73	25 537,34	$4\,F_{5/2} - 8\,G$	
1	3854,76	25 934,63	$3\,P_{3/2} - 10\,D_{5/2}$	
2	3842,80	26 015,34	$4\,D_{5/2} - 8\,F_{7/2}$	
2	3816,69	26 193,30	$4\,D_{3/2} - 8\,F_{5/2}$	
4	3735,75	26 760,80	$4\,F_{7/2} - 9\,G$	
2	3596,57	27 796,36	$4\,F_{7/2} - 10\,G$	
1	3576,28	27 954,07	$4\,D_{5/2} - 9\,F_{7/2}$	

J	λ_{Luft}	ν_{vac}	Kombination	Bemerkungen
2	3567,73	28 021,05	$4\,F_{5/2} - 10\,G$	
1	3552,45	28 141,58	$4\,D_{3/2} - 9\,F_{5/2}$	
10	2254,73	44 337,44	$3\,D_{5/2} - 3\,P_{3/2}$	Nach Kaysers Handbuch, Bd. VII, 1
8	2245,61	44 517,48	$3\,D_{3/2} - 3\,P_{1/2}$	
5	2214,7	45 138,7	$3\,D_{3/2} - 3\,P_{3/2}$	
4	2014,18	49 386,9	$1\,S_{1/2} - 3\,P_{1/2}$	Von hier an λ_{vac}. Messungen von Selwyn
3	1999,54	50 011,5	$1\,S_{1/2} - 3\,P_{3/2}$	
5	1924,77	51 954,3	$3\,D_{5/2} - 5\,F_{7/2}$	
1	1904,16	52 516,6	$3\,D_{3/2} - 5\,F_{5/2}$	
4	1694,31	59 021,1	$3\,D_{5/2} - 6\,F_{7/2}$	
1	1674,39	59 723,2	$3\,D_{3/2} - 6\,F_{5/2}$	
2	1572,9	63 576,8	$3\,D_{5/2} - 7\,F_{7/2}$	Messungen von Lyman
3	1554,5	64 329,4	$3\,D_{3/2} - 7\,F_{5/2}$	
4	1503,9	66 493,8	$3\,D_{5/2} - 8\,F_{7/2}$	
2	1487,0	67 249,5	$3\,D_{3/2} - 8\,F_{5/2}$	

Tabelle 2.

Über-Bergmannserie. Grenzen: $4\,F_{7/2} = 32203{,}05$, $4\,F_{5/2} = 32427{,}75$.

m		5	6	7	8	9	10
$F_{7/2}\,G$	λ	6 874,09	5 013,00	4 309,32	3 949,51	3 735,75	3 596,57
	ν	14 543,37	19 942.59	23 199,01	25 312,46	26 760,80	27 796,36
	$m\,G$	17 659,68	12 260,46	9 004,04	6 890,59	5 442,25	4 406,69
$F_{5/2}\,G$	λ	6 769,62	4 957,15	4 267,95	3 914,73		3 567,73
	ν	14 767,81	20 167,27	23 423,88	25 537,34		28 021,05
	$m\,G$	17 659,94	12 260,48	9 003,87	6 890,41		4 406,70
$m\,G$		17 659,81	12 260,47	9 003,95	6 890,50	5 442,25	4 406,70
n^*		4,9856	5,9835	6,9822	7,9814	8,9808	9,9804

bleibt unverändert. Als zweites Glied waren früher die beiden Linien 1849 und 1869 eingeordnet, welche jedoch sicher nicht von Ba herrühren, sondern Hg-Linien sind. Anstatt dieser Linien wurden nun zwei von Selwyn beobachtete Linien eingeordnet. Das dritte Glied bleibt wieder unverändert, und die folgenden Glieder sind neu. Die Bergmannserie ist in der Tabelle 3 wiedergegeben.

Diese Deutungen bedürfen jedoch weiterer Beweise, welche dadurch erbracht wurden, daß eine neue Kombinationsserie $4\,D - mF$ gefunden wurde, welche wegen des kleineren Grenztermes $4\,D$ in einem langwelligeren

und dadurch bequemeren Spektralgebiet verläuft als die normale Bergmannserie. Diese Serie, die in der Tabelle 4 gegeben ist, bestätigt die Einordnungen der Bergmannserie und ermöglicht eine genaue Bestimmung der höheren F-Terme.

Tabelle 3.

Bergmannserie. Grenzen: $3\,D_{5/2} = 75\,012{,}07$, $3\,D_{3/2} = 75\,813{,}02$.

m		4	5	6	7	8
$D_{5/2}\,F_{5/2}$	λ	2 347,57				
	ν	42 584,18				
	$m\,F_{5/2}$	32 427,89				
$D_{3/2}\,F_{5/2}$	λ	2 304,21	1 904,16	1 674,39	1 554,5	1 487,0
	ν	43 385,44	52 516,6	59 723,2	64 329,4	67 249,5
	$m\,F_{5/2}$	32 427,58	23 296,4	16 089,8	11 483,6	8 563,5
$m\,F_{5/2}$		32 427,74	23 295,94	16 090,56	11 475,17	8 544,15
n^*		3,6791	4,3408	5,2230	6,1848	7,1676
$D_{5/2}\,F_{7/2}$	λ	2 325,25	1 924,77	1 694,31	1 572,9	1 503,9
	ν	42 808,82	51 954,3	59 021,1	63 576,8	66 493,8
	$m\,F_{7/2}$	32 203,25	23 057,8	15 991,0	11 435,2	8 518,3
$m\,F_{7/2}$		32 203,05	23 055,07	15 989,79	11 426,41	8 516,68
n^*		3,6920	4,3634	5,2394	6,1980	7,1790

Tabelle 4.

Kombinationsserie $4\,D - mF$. Grenzen: $4\,D_{5/2} = 34\,532{,}02$. $4\,D_{3/2} = 34\,737{,}45$.

m		5	6	7	8	9
$D_{5/2}\,F_{5/2}$	λ		5 421,05			
	ν		18 441,50			
	$m\,F_{5/2}$		16 090,52			
$D_{3/2}\,F_{5/2}$	λ	8 737,71	5 361,35	4 297,60	3 816,69	3 552,45
	ν	11 441,51	18 646,85	23 262,28	26 193,30	28 141,58
	$m\,F_{5/2}$	23 295,94	16 090,60	11 475,17	8 544,15	6 595,87
$m\,F_{5/2}$		23 295,94	16 090,56	11 475,17	8 544,15	6 595,87
n^*		4,3408	5,2230	6,1848	7,1676	8,1577
$D_{5/2}\,F_{7/2}$	λ	8 710,74	5 391,60	4 326,74	3 842,80	3 576,28
	ν	11 476,95	18 542,23	23 105,61	26 015,34	27 954,07
	$m\,F_{7/2}$	23 055,07	15 989,79	11 426,41	8 516,68	6 577,95
n^*		4,3634	5,2394	6,1980	7,1790	8,1688

Tabelle 5.

Kombinationsserie $3P - mS$. Grenzen: $3P_{3/2} = 30677{,}40$, $3P_{1/2} = 31298{,}80$.

m		4	5	6	7	8
$P_{3/2}\,S_{1/2}$	λ	6 378,91	4 997,81	4 405,23	4 083,77	
	ν	15 672,33	20 003,20	22 693,94	24 480,29	
	$m\,S_{1/2}$	15 005,07	10 674,20	7 983,46	6 197,11	
$P_{1/2}\,S_{1/2}$	λ	6 135,83	4 847,14	4 287,80		
	ν	16 293,21	20 624,98	23 315,45		
	$m\,S_{1/2}$	15 005,59	10 673,82	7 983,35		
$m\,S_{1/2}$		15 005,33	10 674,00	7 983,40	6 197,11	
n^*		5,4086	6,4127	7,4150	8,4161	

Kombinationsserie $3P - mD$. Grenzen: $3P_{3/2} = 30677{,}40$, $3P_{1/2} = 31298{,}80$.

m		6	7	8	9	10
$P_{3/2}\,D_{3/2}$	λ	5 999,85	4 850,84	4 329,62		
	ν	16 662,48	20 609,25	23 090,24		
	$m\,D_{3/2}$	14 014,92	10 068,15	7 587,16		
$P_{1/2}\,D_{3/2}$	λ	5 784,18	4 708,94	4 216,04	3 939,67	
	ν	17 283,75	21 230,28	23 712,28	25 375,68	
	$m\,D_{3/2}$	14 015,05	10 068,52	7 586,52	5 923,12	
$m\,D_{3/2}$		14 015,00	10 068,34	7 586,84	5 923,12	
n^*		5,5951	6,6028	7,6063	8,6086	
$P_{3/2}\,D_{5/2}$	λ	5 981,25	4 843,46	4 325,73	4 036,26	3 854,76
	ν	16 714,29	20 640,65	23 111,01	24 768,44	25 934,63
	$m\,D_{5/2}$	13 963,11	10 036,75	7 566,39	5 908,96	4 742,77
n^*		5,6068	6,6132	7,6166	8,6189	9,6203

Wie aus den angeführten effektiven Quantenzahlen hervorgeht, sind die F-Terme durchaus nicht wasserstoffähnlich, sondern ihr Verlauf ähnelt weitgehend dem von Paschen[1]) gefundenen anomalen Verlauf für die ^3F-Termreihe in Al II. Auch die Aufspaltungen der F-Terme sind anomal; $5F$ hat eine größere Aufspaltung als $4F$ und auch größer als $4D$, was zu einer umgekehrten Lage der Kombination $4D - 5F$ Anlaß gibt.

[1]) F. Paschen, Ann. d. Phys. **71**, 537, 1923; **84**, 1, 1927.

Die Anomalien im Al II-Spektrum und anderen Spektren haben verschiedene Erklärungsversuche[1]) veranlaßt. Hier soll keine Stellung dazu eingenommen werden, sondern nur hervorgehoben werden, daß die hier mitgeteilten Anomalien in einem Einelektronenspektrum stattfinden.

Auch für die anderen Termfolgen wurden Erweiterungen gefunden. Eine charakteristische Liniengruppe 2254, 2245, 2214 zeigte auf einer Aufnahme mit einem Quarzspektrographen das besondere Aussehen der Funkenlinien. Unter der Annahme, daß diese Gruppe die Kombination $3\,D - 3\,P$ wäre, berechnete sich der sonst nicht bekannte Term $3\,P$ zu 31299, 30677, was dadurch bestätigt wurde, daß zwei Linien 2014 und 1999 dann als $1\,S - 3\,P$ gedeutet werden konnten. Diese Annahme wurde weiter bestätigt durch das Auftreten von zwei vollständigen Serien mit diesem Term als Grenzterm, und zwar der Kombinationsserien $3\,P - mS$ und $3\,P - mD$, die in der Tabelle 5 zusammengestellt sind. Dadurch sind sowohl die S-Reihe als die D-Reihe bis zu höheren Gliedern ausgedehnt worden.

Tabelle 6.

$S_{1/2}$		$D_{3/2}$		$D_{5/2}$	
80 686,87	2,3324	75 813,02	2,4062	75 012,07	2,4190
38 331,80	3,3840	34 737,45	3,5547	34 532,18	3,5653
22 661,76	4,4011	20 887,55	4,5842	20 792,22	4,5947
15 005,33	5,4086	14 015,00	5,5951	13 963,11	5,6068
10 674,00	6,4127	10 068,34	6,6028	10 036,75	6,6132
7 983,40	7,4150	7 586,84	7,6063	7 566,39	7,6166
6 197,11	8,4161	5 923,12	8,6086	5 908,96	8,6189
				4 742,77	9,6203

$P_{1/2}$		$P_{3/2}$	
60 425,31	2,6952	58 734,47	2,7337
31 298,80	3,7449	30 677,40	3,7827

$F_{5/2}$		$F_{7/2}$		$G_{7/2\ 9/2}$	
32 427,58	3,6791	32 203,05	3,6920	17 659,81	4,9856
23 295,94	4,3408	23 055,07	4,3634	12 260,47	5,9835
16 090,56	5,2230	15 989,79	5,2394	9 003,95	6,9822
11 475,17	6,1848	11 426,41	6,1980	6 890,50	7,9814
8 544,15	7,1676	8 516,68	7,1790	5 442,25	8,9808
6 595,87	8,1577	6 577,95	8,1688	4 406,70	9,9804

[1]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **77**, 43, 1925; A. G. Shenstone u. H. N. Russell, Phys. Rev. **39**, 415, 1932.

Wie man aus den angeführten effektiven Quantenzahlen sieht, bringt die aus der Über-Bergmannserie berechnete Grenze einen regelmäßigen Verlauf für diese Serien mit sich. Die neue Grenze ist um 22 cm^{-1} größer als die von Fowler angegebene.

Schließlich ist in der Tabelle 6 eine vollständige Termtabelle für Ba II gegeben. Die effektiven Quantenzahlen sind mit dem Wert $R_{Ba} = 109736{,}70$ berechnet.

Diese Untersuchung ist in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt im Laboratorium des Präsidenten ausgeführt. Für sein freundliches Entgegenkommen sowie für viele wertvolle Anregungen möchte ich Herrn Präsident Paschen meinen herzlichen Dank aussprechen.

Berlin-Charlottenburg, April 1933.

Über den Einfluß der Wärmeströmung auf die Brownsche Bewegung. II.

Von **Mizuho Satô** in Tokio.

(Eingegangen am 2. Februar 1933.)

Der Einfluß einer Wärmeströmung auf die durch Kondensation und Wiederverdampfung der Gasmoleküle verursachte Brownsche Bewegung wird gastheoretisch untersucht. Dabei wird für ein verdünntes Gas eine Vergrößerung dieser Bewegung berechnet.

In der früheren Arbeit[1]) haben wir den Einfluß einer Wärmeströmung auf die Brownsche Bewegung gastheoretisch untersucht, indem wir die Art der Molekularstöße mit dem Teilchen als eine vollkommen elastische Reflexion angesehen haben. In der vorliegenden Arbeit wollen wir den Fall der Kondensation und Wiederverdampfung der Gasmoleküle diskutieren. Hierbei treten sowohl die Translation als die Rotation hervor.

1. Translation. Die durch Kondensation und Wiederverdampfung hervorgebrachte mittlere Gesamtänderung von W in einer kleinen Zeit τ wird nach folgendem Integral berechnet[2]):

$$\overline{\Delta}_z = -\frac{\mu}{M}\tau \int \Big\{ \int (W + [\mathfrak{D}\,\mathfrak{A}]_z - c\cdot\cos\gamma)\,(C_R - c\cdot\cos\theta)\cdot f\cdot c^2\cdot \mathrm{d}c\cdot \mathrm{d}\omega + \int c'^4\cdot\cos^2\gamma'\cdot\cos\theta'\cdot f'\cdot \mathrm{d}c'\cdot \mathrm{d}\omega' \Big\}\,\mathrm{d}F,$$

wo

$$f = A e^{-hc^2}\Big(1 - \alpha\cdot c\cdot\cos\theta - \beta\cdot c^3\cdot\cos\theta + \frac{\alpha^2}{2}\cdot c^2\cdot\cos^2\theta + \alpha\cdot\beta\cdot c^4\cdot\cos^2\theta + \frac{\beta^2}{2}\cdot c^6\cdot\cos^2\theta\Big),$$

$$\alpha = -\frac{4J_\tau}{A\mu}\sqrt{\frac{h^7}{\pi^3}},\quad \beta = \frac{8}{5}\cdot\frac{J_\tau}{A\mu}\sqrt{\frac{h^9}{\pi^3}},$$

$$\cos\gamma = \cos\Theta\cos\theta - \sin\Theta\sin\theta\cos\varphi,$$
$$\cos\gamma' = \cos\Theta\cos\theta' - \sin\Theta\sin\theta'\cos\varphi',$$
$$\mathrm{d}\omega = \sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi,\quad \mathrm{d}\omega' = \sin\theta'\,\mathrm{d}\theta'\,\mathrm{d}\varphi',$$
$$\mathrm{d}F = a^2\sin\Theta\,\mathrm{d}\Theta\,\mathrm{d}\Phi,$$

---

[1]) M. Satô, ZS. f. Phys. **80**, 822, 1933.
[2]) F. Zeilinger, Ann. d. Phys. **75**, 403, 1924.

J_r die Wärmeströmung, $[\mathfrak{D}\mathfrak{A}]$ die durch das Vektorprodukt dargestellte Geschwindigkeit, $\mathfrak{A}$ der als Vektor vom Teilchenzentrum zum Flächenelement aufgefaßte Radiusvektor, $\mathfrak{D}$ der Vektor der Drehgeschwindigkeit sind.

Durch Ausführung der Integration bekommen wir:

$$\left.\begin{aligned} \overline{\Delta}_z &= -\frac{\tau}{M \cdot B} \cdot W, \\ B &= B'\left(1 + \frac{13}{25} \cdot \frac{\mu J_r^2}{\nu^2 k^3 T^3}\right)^{-1}, \\ B' &= \frac{3}{8\sqrt{2\pi\mu k T \nu a^2}}. \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

was mit dem Ergebnis (3) bei der elastischen Reflexion[1]) ganz übereinstimmt.

Das mittlere Quadrat der Änderung von W wird nach folgendem Integral berechnet:

$$\overline{\Delta}_z^2 = \frac{\mu^2}{M^2}\tau \int \Big\{ \int (W + [\mathfrak{D}\mathfrak{A}]_r - c \cdot \cos\gamma)^2 (C_R - c \cdot \cos\theta) \cdot f \cdot c^2 \cdot \mathrm{d}c \,.\, \mathrm{d}\omega + \int c'^5 \cdot \cos^2\gamma' \cdot \cos\theta' \cdot f' \cdot \mathrm{d}c' \cdot \mathrm{d}\omega' \Big\} \mathrm{d}F.$$

Die Ausführung der Integration ergibt:

$$\left.\begin{aligned} \overline{\Delta}_z^2 &= \frac{\tau}{M^2} \cdot Q, \\ Q &= Q'\left\{1 - \sqrt{\frac{\pi \cdot \mu}{8 \nu^2 k^3 T^3}} J_r + \frac{3}{2} \frac{\mu J_r^2}{\nu^2 k^3 T^3}\right\}, \\ Q' &= \frac{8\pi}{3} \mu^2 \nu a^2 \sqrt{\frac{8 k^3 T^3}{\pi \cdot \mu^3}}. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Aus (1) und (2) erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned} Q \cdot B &= 2 P \cdot k T, \\ P &= 1 - \sqrt{\frac{\pi \cdot \mu}{8 \nu^2 k^3 T^3}} J_r + \frac{49}{50} \frac{\mu \cdot J_r^2}{\nu^2 k^3 T^3}, \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

wo $\mu N = m$ die Masse eines Mols, $\mu \nu = \varrho$ die Dichte, $kN = R$ die Gaskonstante bedeuten.

[1]) M. Satô, l. c. S. 823.

Wir können leicht aus oben berechneten Werten das mittlere Verschiebungsquadrat ableiten[1]), so daß

$$\left.\begin{aligned} \overline{\triangle^2 J_r} &= \overline{\triangle^2}\left\{1 - \sqrt{\frac{\pi \cdot m^3}{8\,\varrho^2 R^3 T^3}}\,J_r + \frac{23}{50}\,\frac{m^3 \cdot J_r^2}{\varrho^2 R^3 T^3}\right\}, \\ \overline{\triangle^2} &= 2B'\,\frac{R}{N}\,T \cdot t \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

herauskommt. Wenn wir diesen Einfluß bei einem Gase von dem Normaldruck abrechnen, so können wir bemerken, daß der Zahlenwert nicht die beobachtbare Größe beträgt. Will man daher einen beobachtbaren Einfluß finden, so muß man ein Gas von geringer Dichte annehmen. Nehmen wir denselben Quecksilberdampf, wie früher[2]), an, so bekommen wir für die in Betracht kommenden Glieder:

$$\sqrt{\frac{\pi \cdot m^3}{8\,\varrho^2 R^3 T^3}}\,J_r = 0{,}206, \quad \frac{23}{50} \cdot \frac{m^3 J_r^2}{\varrho^2 R^3 T^3} = 0{,}05,$$

worin $m = 200$ das Molekulargewicht des Quecksilbers, $J_r = 7{,}8 \cdot 10^3$ in mechanischem Maße, $\varrho = 1{,}8 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{g/cm^3}$, $T = 290^0$ sind.

Somit folgt für das Verhältnis der mittleren Verschiebungen[3]):

$$\sqrt{\overline{\triangle^2}} : \sqrt{\overline{\triangle^2 J_z}} = 100 : 112.$$

Die mittlere Verschiebung wird daher um 12% vergrößert.

II. Rotation. Die mittlere Änderung der Drehgeschwindigkeit O_z in der kleinen Zeit τ wird nach folgendem Integral berechnet:

$$\overline{\Delta O_z} = \frac{\tau}{I}\int\Big\{\int\int \vartheta_z\,(C_R - c\cdot\cos\theta)\cdot f\cdot c^2\cdot \mathrm{d}c\cdot\mathrm{d}\omega + \int\int \vartheta_z'\cdot c'^3\cdot\cos\theta'\cdot f'\cdot \mathrm{d}c'\cdot\mathrm{d}\omega'\Big\}\,\mathrm{d}F,$$

wo

$$\vartheta_z = -\mu a\big\{(V + [\mathfrak{D}\mathfrak{A}]_y - c\cdot\cos\beta)\cdot\sin\Theta\cdot\cos\Phi - (U + [\mathfrak{D}\mathfrak{A}]_x - c\cdot\cos\alpha)\cdot\sin\Theta\cdot\sin\Phi\big\},$$

$$\vartheta_z' = -\mu a\,(c'\cdot\cos\beta'\cdot\sin\Theta\cdot\cos\Phi - c'\cdot\cos\alpha'\cdot\sin\Theta\cdot\sin\Phi),$$

$$\cos\alpha = \cos\Phi\,(\sin\Theta\cos\theta + \cos\Theta\sin\theta\cos\varphi) - \sin\Phi\sin\theta\sin\varphi,$$
$$\cos\alpha' = \cos\Phi\,(\sin\Theta\cos\theta' + \cos\Theta\sin\theta'\cos\varphi') - \sin\Phi\sin\theta'\sin\varphi',$$
$$\cos\beta = \cos\Phi\sin\theta\sin\varphi + \sin\Phi\,(\sin\Theta\cos\theta + \cos\Theta\sin\theta\cos\varphi),$$
$$\cos\beta' = \cos\Phi\sin\theta'\sin\varphi' + \sin\Phi\,(\sin\Theta\cos\theta' + \cos\Theta\sin\theta'\cos\varphi')$$

und I das Trägheitsmoment dieses Teilchens um die z-Achse bedeutet.

[1]) M. Satô, l. c. S. 824, Gleichung (13).
[2]) M. Satô, l. c. S. 825.
[3]) Hierbei beschränkte ich mich auf die Vergrößerung der Verschiebung.

Durch Ausführung der Integration bekommen wir:

$$\left.\begin{aligned} \overline{\Delta O_z} &= -\frac{\tau}{M \cdot B_r} \cdot O_v, \\ B_r &= B_r' \left(1 + \frac{13}{25} \cdot \frac{\mu J_r^2}{\nu^2 k^3 T^3}\right)^{-1}, \\ B_y' &= \frac{3}{4\sqrt{2\pi \mu k T \nu a^4}}. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Das mittlere Änderungsquadrat der Drehgeschwindigkeit wird:

$$\overline{\Delta O_z^2} = \frac{\tau}{I^2} \int \left\{ \int \vartheta_z^2 (C_R - c \cdot \cos\theta) \cdot f \cdot c^2 \cdot \mathrm{d}c \cdot \mathrm{d}\omega + \int \vartheta_z'^2 \cdot c'^3 \cdot \cos\theta' \cdot f' \cdot \mathrm{d}c' \cdot \mathrm{d}\omega' \right\} \mathrm{d}F,$$

was ergibt

$$\left.\begin{aligned} \overline{\Delta O_z^2} &= \frac{\tau}{I^2} \cdot Q_r, \\ Q_r &= Q_r' \left\{1 - \frac{4}{5} \sqrt{\frac{\pi \cdot \mu}{8 \nu^2 k^3 T^3}} J_r + \frac{\mu \cdot J_r^2}{\nu^2 k^3 T^3}\right\}, \\ Q_r' &= \frac{4\pi}{3} \mu^2 \nu a^4 \sqrt{\frac{8 k^3 T^3}{\pi \cdot \mu^3}}. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Wir haben daher für das mittlere Quadrat der Winkelverschiebung:

$$\left.\begin{aligned} \overline{\Delta}_{r_{J_r}}^2 &= \overline{\Delta}_r^2 \left\{1 - \frac{4}{5} \sqrt{\frac{\pi \cdot m^3}{8 \varrho^2 R^3 T^3}} J_r - \frac{1}{25} \frac{m^3 \cdot J_r^2}{\varrho^2 R^3 T^3}\right\}, \\ \overline{\Delta}_r^2 &= 2 B' \frac{R}{N} T \cdot t. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Somit folgt für das Verhältnis der mittleren Winkelverschiebungen:

$$\sqrt{\overline{\Delta}_r^2} : \sqrt{\overline{\Delta}_{r_{J_r}}^2} = 100 : 108.$$

Die mittlere Winkelverschiebung wird daher um 8% vergrößert.

Zusammenfassung. Der Einfluß einer Wärmeströmung auf die durch Kondensation und Wiederverdampfung der Moleküle verursachte Brownsche Bewegung gastheoretisch wurde untersucht. Hierbei beschränkte ich mich auf die Vergrößerung der Bewegung. Diese Vergrößerung der mittleren Verschiebung kann man durch Experiment bestimmen, falls ein Körperteilchen sich in einem verdünnten Gase bewegt.

Zwar ist diese Vergrößerung der mittleren Verschiebung nicht so groß, aber diese Theorie wird man durch Messungen kontrollieren können, bei welchen die genaueren Angaben über die in Betracht kommenden Größen gegeben sind.

Anmerkung bei der Korrektur. In dieser Abhandlung habe ich eine durch einen Wärmestrom verursachte Vergrößerung der Brownschen Bewegung eines kugelförmigen Teilchens theoretisch untersucht, indem ich für ein umgebendes Gas die E. Einsteinsche Verteilungsfunktion angenommen habe. Dadurch habe ich den Fall einer Wärmeströmung J_r nach der radialen Richtung an der Teilchenoberfläche diskutieren wollen, indem ich diese Oberfläche und die umgebende Gefäßwand als die zwei parallelen Wände verschiedener Temperaturen angesehen habe. Daher soll dieses Ergebnis auf den Fall, wo ein Temperatursprung sich an der Grenzfläche zwischen dem Teilchen und der umgebenden Flüssigkeit ereignet, anwendbar sein. In derselben Überlegung sollen statt „J_z" in den Formeln unter (8) in der ersten Abhandlung „$J_r = -\partial\theta_0/\partial r$" umgeschrieben werden. Der Fall einer allgemeinen Wärmeströmung wird in einer nachfolgenden Abhandlung mitgeteilt.

Hyperfeinstruktur und Kernmomente des Rubidiums.

Von **Hans Kopfermann**, zurzeit in Kopenhagen[1]).

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 11. April 1933.)

Aus der Hyperfeinstrukturanalyse einer Reihe von Rubidiumfunkenlinien wurden die mechanischen Momente der beiden Rubidiumisotope bestimmt. Das Drehimpulsmoment des Rb 87-Kernes hat den Wert $I = {}^3/_2$, das des Rb 85-Kernes mit hoher Wahrscheinlichkeit $I = {}^5/_2$. Das magnetische Moment des Rb 87-Kernes ist genau doppelt so groß wie das des Rb 85. Eine Isotopieverschiebung wurde nicht beobachtet.

1. Einleitung. Über die Hyperfeinstruktur der Linien des Rubidiums liegen bisher nur wenige Beobachtungen vor. Die Angabe von Filippow und Groos[2]), daß die beiden violetten Absorptionslinien des Rubidiumbogenspektrums $\lambda = 4216\,\text{Å}$ ($5^2S_{1/2} - 6^2P_{1/2}$) und $\lambda = 4202\,\text{Å}$ ($5^2S_{1/2} - 6^2P_{3/2}$) aus je zwei Komponenten bestehen, wurde von Jackson[3]) dahin erweitert, daß jede dieser Linien *drei* Komponenten besitzt. Aus der identischen Struktur beider Linien schloß Jackson, daß diese Strukturen durch Aufspaltung des den beiden Linien gemeinsamen Grundzustandes ($5\,^2S_{1/2}$) bedingt sind. Auf Grund der Intensitäten der drei Komponenten, die sich nach seinen Angaben wie etwa 6 : 3 : 1 verhalten, wurden die Aufspaltungsbilder beider Linien von ihm so gedeutet: Die zwei starken Komponenten gehören dem Rb 85 an, die schwache dritte dem dreimal schwächeren Rb 87; die nicht beobachtete zweite Komponente des Rb 87 ist durch eine der beiden Komponenten des Rb 85 verdeckt, wahrscheinlich durch die stärkere (Genaueres siehe S. 427).

Da andere Beobachtungen nicht vorlagen, so war ein sicherer Schluß auf die Kernmomente der beiden Rubidiumisotope nicht möglich, und es wurde deshalb die Untersuchung des Funkenspektrums des Rubidiums in Angriff genommen. Die vorliegende Arbeit gibt den ersten Teil der Resultate dieser Untersuchung wieder, die zum Teil schon an anderer Stelle mitgeteilt worden sind[4]).

2. Die Versuchsanordnung. Die Erzeugung des Rb-Funkenspektrums macht einige Schwierigkeiten, wenigstens dann, wenn es sich um solche

---

[1]) Rockefeller-Fellow.
[2]) A. Filippow u. E. Groos, Naturwissensch. **17**, 121, 1929.
[3]) D. A. Jackson, Nature **128**, 34, 1931.
[4]) H. Kopfermann, Naturwissensch. **21**, 24, 1933.

Lichtstärken handelt, wie sie beim Photographieren mit hoch auflösenden Spektralapparaten benötigt werden. Es wurden zwei Arten von Lichtquellen benutzt, einmal eine Hohlkathode nach Schüler, zum anderen ein Geisslerrohr mit Heliumfüllung, in dessen Kapillare einige Tropfen metallischen Rubidiums gebracht waren, in der Art, wie es früher vom Verfasser zur Erzeugung des Cäsiumfunkenspektrums verwendet wurde[1]). Die Hohlkathode, mit flüssiger Luft gekühlt, zeigte außer den Bogenlinien nur die stärksten Funkenlinien mit einiger Intensität, und zwar im allgemeinen die Linien, deren Hyperfeinstrukturkomponenten sich so stark überlagern, daß sie nicht oder nur sehr unvollkommen aufgelöst werden konnten. Läßt man dagegen die Hohlkathode ohne jegliche Kühlung brennen, so erscheinen, wenn der Rubidiumdampfdruck durch die Stromwärme genügend angestiegen ist, ein Teil der Funkenlinien mit großer Intensität. Bei stärkerer Belastung der Lampe schlägt dann diese Entladung in die reine Bogenentladung um, wobei die Linien des Füllgases ganz verschwinden. Durch vorsichtiges Anblasen der Hohlkathode mit Preßluft läßt sich die Entladungsform, die das Funkenspektrum in maximaler Intensität liefert, leicht viele Stunden aufrechterhalten. Die so erzeugten Linien sind im allgemeinen wegen des relativ hohen Atomgewichtes des Rubidiums (85,44) noch genügend schmal, so daß selbst im Violetten zwei annähernd gleich starke Komponenten, die auf etwa 0,05 cm^{-1} nebeneinander liegen, eben noch getrennt werden können, wenigstens bei Etalondicken von 10 mm oder mehr. In Fig. 1 ist die hier benutzte Hohlkathode, die etwas gegenüber dem üblichen Typus abgeändert ist[2]), dargestellt. Sie wurde mit Helium als Füllgas betrieben, nachdem das Rubidium durch den seitlichen Ansatz hineindestilliert worden war. Fig. 3 zeigt zwei Aufnahmen der Linie $\lambda = 5636$ Å mit ungekühlter Hohlkathode als Lichtquelle (Stromstärke 0,4 Amp.), die in 10 Minuten Expositionszeit auf Agfa Isochromplatten photographiert wurden.

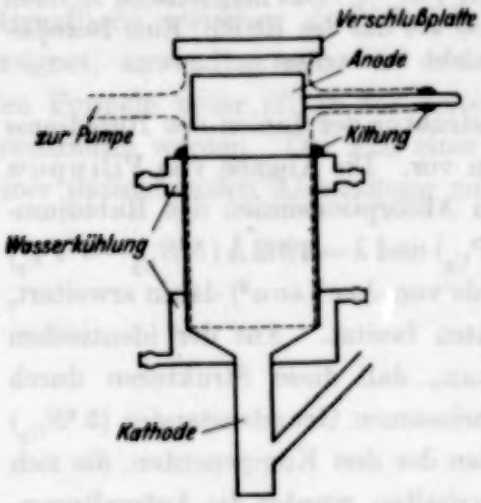


Fig. 1. Die verwendete Hohlkathode: oberer Teil (gestrichelt) aus Hartglas, unterer Teil aus Nickel.

[1]) H. Kopfermann, ZS. f. Phys. **73**, 437, 1932.
[2]) Siehe dazu auch R. Ritschl, ebenda **79**, 1, 1932.

Wie schon von anderen Autoren bemerkt wurde, ist die Anregung des Rb II-Spektrums in der Hohlkathode stark selektiv, so daß nur *ein Teil* der Rb II-Linien erscheint, diese allerdings mit sehr großer Intensität. Im Geisslerrohr dagegen ist die Verteilung der Intensitäten über das Rubidiumfunkenspektrum gleichmäßiger; das Spektrum als Ganzes besitzt aber eine viel geringere Helligkeit. Immerhin war es möglich, eine Anzahl von Linien, die mit der Hohlkathode auch in Stunden nicht photographiert werden konnten, in normalen Belichtungszeiten auf die Platte zu bekommen. Man muß dabei allerdings alle Vorsichtsmaßnahmen treffen, die in der oben angegebenen Arbeit beschrieben sind (niedriger Druck, enge Kapillare, Kühlung mit Preßluft). Die zur Erzeugung des Rubidiumfunkenspektrums benutzte Stromstärke betrug im Geisslerrohr sowohl wie in der Hohlkathode im allgemeinen 0,2 bis 0,4 Amp. Nur die Bogenlinien wurden bei 20 bis 50 mA photographiert.

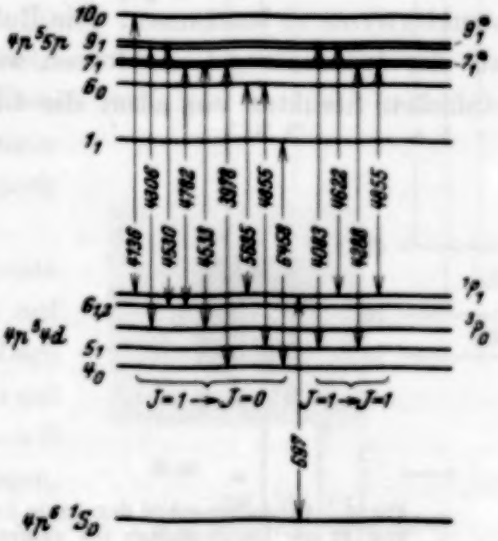


Fig. 2. Multiplettermschema des Rb II.

Als Spektralapparat diente wieder die übliche Anordnung, nämlich Fabry-Perot mit Vorzerleger[1]). Als Vorzerleger wurden abwechselnd benutzt ein Zeissscher Dreiprismenapparat konstanter Ablenkung und ein großer Steinheilscher Dreiprismenapparat.

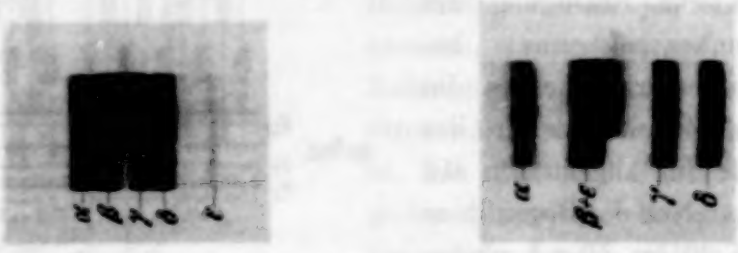
3. Die Hyperfeinstrukturen der Kombinationen $J = 1$ *nach* $J = 0$ *des* Rb II. Die Klassifikation des Rb II-Spektrums ist kürzlich von Laporte, Miller und Sawyer angegeben worden[2]). Ein Multiplettermschema mit den Bezeichnungen dieser Verfasser ist in Fig. 2 dargestellt; darin sind aber nur die hier untersuchten Linien eingezeichnet. Die Klassifikation der einzelnen Terme ist noch sehr summarisch; die J-Werte scheinen aber alle richtig zu sein. Wenigstens ergaben die Hyperfeinstrukturanalysen bisher keinen Anlaß, an deren Richtigkeit zu zweifeln[3]). Es wurden zu-

[1]) Den Herren Dr. Hochheim und Dr. Ritschl bin ich für Verspiegelung der Interferometerplatten zu großem Dank verpflichtet.

[2]) O. Laporte, R. Miller u. R. A. Sawyer, Phys. Rev. **38**, 843, 1931.

[3]) Siehe dazu S. 423.

nächst die Strukturen der Kombinationen $4p^5 5p$ nach $4p^5 6s$ bzw. $4p^5 4d$ analysiert. Im Laufe der Untersuchung ergab sich, daß wegen des relativ hohen mechanischen Momentes des Rb 85-Kernes und wegen der Überlagerungen der Komponenten beider Isotope die Strukturen der Kombinationen zwischen Termen mit $J > 1$ Anforderungen an das Auflösungsvermögen stellen, die nur zum Teil erfüllt werden konnten. Es ist bisher noch in keinem Falle gelungen, einen Term mit $J \geqq 2$ eindeutig für beide Rb-Isotope zu analysieren. Infolgedessen war es auch nicht möglich, das mechanische Moment der Rubidiumkerne aus der *Zahl* der Hyperfeinstrukturterme zu bestimmen. Die Rubidiumkernmomente mußten vielmehr aus der Intervallregel erschlossen werden, wozu sich wegen ihrer relativ einfachen Struktur vor allem die Übergänge $J = 1$ nach $J = 0$ eignen.



a b

Fig. 3. Aufspaltungsbild der Linie $\lambda = 5636$ Å mit 5 mm Etalonabstand (a) und 10 mm Etalonabstand (b) aufgenommen in fünffacher Vergrößerung. (Die zwischen β und γ liegende nach oben verschobene schwache Komponente stammt von einer Nachbarlinie, die im Vorzerleger nicht genügend von $\lambda = 5636$ Å getrennt wird.)

Als Beispiel für diesen Typus sei hier die Linie $\lambda = 5636$ Å ($5s\,{}^1P_1 - 5p\,6_0$) besprochen, deren Aufspaltungsbild in fünffacher Vergrößerung in Fig. 3a wiedergegeben ist. Die Linie besteht aus fünf Komponenten, α bis ε, mit den Abständen 0,119, 0,156, 0,110, 0,217 cm^{-1}, von denen die drei mittleren sich deutlich durch ihre Intensität von den beiden äußeren unterscheiden. Da das Massenmischungsverhältnis der beiden Rubidiumisotopen, Rb 85 : Rb 87, sich wie 3 : 1 verhält[1]), so liegt es nahe, zu vermuten, daß die starken drei mittleren Komponenten dem Rb 85, die beiden schwachen äußeren Komponenten dem Rb 87 angehören. Der obere Zustand der Linie ($5p\,6_0$), dessen Gesamtdrehimpulsmoment $J = 0$ ist, kann magnetisch nicht aufspalten; die Struktur der Linie gibt also unmittelbar die Aufspaltung des unteren Zustandes, der wegen $J = 1$ maximal dreifach aufspalten kann. Es sind demnach höchstens sechs Komponenten

[1]) F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. London (A) **134**, 575, 1932.

zu erwarten, drei für das Rb 85 und drei für das Rb 87. Das Abstandsverhältnis der mittleren drei Komponenten ergibt den Wert 1,42, was nach der Intervallregel am besten einem Wert des Kernimpulsmomentes von $I = {}^5/_2$ für Rb 85 entspricht. Das Intensitätsverhältnis der drei Komponenten sollte demnach sein: $\beta : \gamma : \delta = 8 : 6 : 4$. Demgegenüber fällt aber sofort auf, daß die Komponente δ ebenso stark ist wie die Komponente γ (s. Fig. 3b). Auf Grund dieser Tatsache muß man annehmen, daß δ die Superposition zweier Komponenten darstellt, von denen die eine (C) dem Rb 85, die andere (b) dem Rb 87 angehört. Die so gedeutete Struktur der Linie ist in Fig. 4 wiedergegeben, wobei allerdings die genaue Lage der Komponenten b und C noch nicht festliegt.

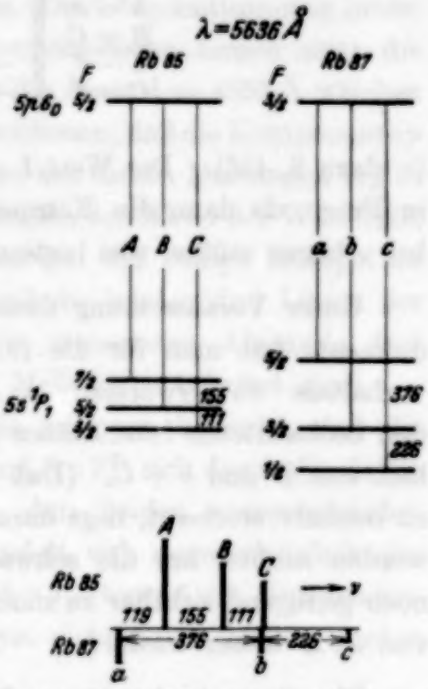


Fig. 4. Hyperfeinstrukturtermschema und Aufspaltungsbild der Linie $\lambda = 5636$ Å.

Die Bestimmung der Kernmomente der beiden Isotopen kommt somit auf die Ermittlung der wirklichen Lage von b und C hinaus. Diese geschah auf folgende Weise: Die Abstände $A \longleftrightarrow B$ des Rb 85 und $a \longleftrightarrow c$ des Rb 87 liegen, da diese Komponenten nicht von anderen überlagert sind, eindeutig fest. Aus ihnen lassen sich für verschiedene Werte von I die möglichen Lagen von b und C mit Hilfe der Intervallregel bestimmen. In Tabelle 1 sind die auf diese Weise berechneten Werte der gesuchten Abstände in Einheiten von 0,001 cm^{-1} eingetragen.

Beachtet man, daß δ bereits unsymmetrisch verbreitert erscheinen müßte, wenn b um 40 Einheiten gegen C verschoben wäre[1]), und daß die Lage von δ auf 5 bis 6 Einheiten festliegt, so sieht man aus Tabelle 1 unter Berücksichtigung der Intensitäten von b und C, daß als Werte der Kernimpulsmomente $I = {}^5/_2$ oder ${}^7/_2$ für Rb 85 und $I = {}^3/_2$ (und vielleicht

[1]) Vgl. dazu die Photometerkurve der Fig. 12; die dort sichtbare unsymmetrische Verbreiterung der stärksten Komponente stammt von einer Nachbarkomponente, die auf 0,046 cm^{-1} neben der Hauptkomponente liegt. Das Intensitätsverhältnis der beiden beträgt 1 : 2,8. Die Komponente γ der Linie $\lambda = 5636$ Å hat dagegen eine vollkommen symmetrische Intensitätsverteilung (Fig. 3b).

noch $^5/_2$) für Rb 87 in Frage kommen, wobei die Werte $I = {}^5/_2$ für Rb 85 und $I = {}^3/_2$ für Rb 87 die weitaus größte Wahrscheinlichkeit besitzen

Tabelle 1.

I	$^3/_2$	$^5/_2$	$^7/_2$
$b - c$	226	251	263
$B - C$	94	112	121
$b - \delta$	− 10	− 35	− 47
$C - \delta$	− 16	+ 2	+ 11

(s. dazu S. 426). Der Wert $I = {}^3/_2$ für Rb 85 kommt mit Sicherheit nicht in Frage, da dann die Komponente δ um mindestens 14 Einheiten näher bei γ liegen müßte, was bestimmt außerhalb der Fehlergrenzen liegt.

Unter Voraussetzung dieser wahrscheinlichsten Werte für die Kernmomente hat man für die fünf Komponenten das folgende Intensitätsverhältnis zu erwarten: $a : A : B : b + C : c = 3 : 8 : 6 : 6 : 1$, was mit den beobachteten Intensitäten gut übereinstimmt, speziell mit der Gleichheit von B und $b + C$. (Daß die Komponente a in Fig. 3a relativ zu A zu intensiv erscheint, liegt daran, daß das ganze Bild sehr stark exponiert werden mußte, um die schwache Komponente c für die Reproduktion noch genügend sichtbar zu machen. Fig. 3b gibt das Intensitätsverhältnis von $a : A$ besser wieder.)

Die Gesamtaufspaltung des $5s\,{}^1P_1$-Termes ist für Rb 87 2,26mal größer als für Rb 85.

Tabelle 2.

Hyperfeinstrukturen der Kombinationen $J = 1$ nach $J = 0$ des Rb II-Spektrums.

λ Å	Kombination	Richtung der Komponentenfolge	Lage der Komponenten					Abstand		Abstandsverhältnis	
			α	β	γ	δ	ε	$\beta-\delta$	$\alpha-\varepsilon$	$\frac{\beta-\gamma}{\gamma-\delta}$	$\frac{\alpha-\varepsilon}{\beta-\delta}$
4136	$5s\,{}^1P_1 - 5p\,10_0$	$\nu \rightarrow$	000	119	273	385	602	266	602	1,38	2,26
5636	$5s\,{}^1P_1 - 5p\,6_0$	$\nu \rightarrow$	000	119	275	385	602	266	602	1,42	2,26
4855	$4d\,5_1 - 5p\,6_0$	$\nu \rightarrow$	000	133	295	418	655	285	655	1,32	2,29
4306	$5s\,{}^3P_0 - 5p\,9_1$	$\nu \rightarrow$	000	172	402	567	894	395	894	1,39	2,26
4782	$4d\,6_{1,2} - 5p\,7_1$	$\nu \leftarrow$	000	173	403	569	897	396	897	1,39	2,27
3978	$4d\,4_0 - 5p\,7_1$	$\nu \leftarrow$	000	170	402	570	903	400	903	1,38	2,26
4534	$5s\,{}^3P_0 - 5p\,7_1^*$	$\nu \leftarrow$	000	60	142	201	309	141	309	1,39	2,20
4530	$4d\,6_{1,2} - 5p\,9_1^*$	$\nu \rightarrow$	000	57	136	191	302	134	302	1,44	2,25
6458	$4d\,4_0 - 5p\,1_1$		000	~30	~80	~110	?				

Ganz analog verhalten sich alle anderen Übergänge $J = 1$ nach $J = 0$. In Tabelle 2 sind alle beobachteten Linien dieses Typs eingetragen. In Kolonne 4 bis 8 sind die Komponentenabstände in Einheiten von 0,001 cm^{-1} verzeichnet. Kolonne 9 und 10 geben die Gesamtaufspaltungen des betreffenden Terms für Rb 85 bzw. Rb 87 wieder, Spalte 11 das gemessene Abstandsverhältnis für Rb 85 und die letzte Spalte das Verhältnis der Gesamttermaufspaltungen für beide Isotope. Die Übereinstimmung innerhalb der letzten beiden Spalten für die verschiedenen Linien zeigt die Genauigkeit der Messungen. Die Werte für die Linie $\lambda = 4855$ Å weichen etwas von den anderen ab. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Komponente γ dieser Linie etwas gestört ist. Als Mittelwert aus diesen Messungen ergibt sich für das Abstandsverhältnis der Komponenten des Rb 85 der Wert 1,39, für das Verhältnis der Gesamttermaufspaltungen der beiden Isotope der Wert 2,27. Für diese Mittelwertbildung sind die letzten drei Linien der Tabelle nicht herangezogen worden, da die gemessenen Abstände dort schon so klein sind, daß sie mit zu großen Meßfehlern behaftet sind.

Zur Bezeichnung innerhalb der Tabelle sei noch bemerkt, daß die mit einem Stern versehenen Terme ($5\,p\,7_1^*$ und $5\,p\,9_1^*$) sich durch die Größe ihrer Hyperfeinstrukturaufspaltungen von den beiden entsprechenden Termen ohne Stern unterscheiden. Es handelt sich augenscheinlich um zwei Niveaus, die so nahe mit den beiden $5\,p\,7_1$- bzw. $5\,p\,9_1$-Termen zusammenfallen, daß sie in der Multiplettanalyse nicht unterschieden werden konnten.

Der als $5\,p\,6_{1,2}$ bezeichnete Zustand spaltet, wie aus der Struktur verschiedener Linien hervorgeht, nicht auf. Ob er zu schwach mit dem Kernmagneten gekoppelt ist, oder ob seine J-Klassifikation falsch ist, konnte nicht festgestellt werden.

Zwei weitere Hyperfeinstrukturtermschemata dieses Typs sind in den Fig. 5 und 6 gezeichnet[1]).

4. Die Hyperfeinstrukturen der Übergänge $J = 1$ nach $J = 1$ des Rb II. Die Strukturen der Übergänge $J = 1$ nach $J = 1$ gestatten es nun, die Deutungen, die auf Grund des unter 3. besprochenen Materials gegeben worden sind, zu prüfen und zu verschärfen. Es konnten drei solche Kombinationen genügend aufgelöst werden. An der Linie $\lambda = 4886$ Å ($5\,s\,{}^1P_1 - 5\,p\,7_1$) soll das Verfahren im einzelnen beschrieben werden. Durch die

[1]) Ein von diesen Strukturen abweichendes Aufspaltungsbild hat die Linie $\lambda = 5165$ ($4\,d\,4_0 - 5\,p\,4_1$). Es bedarf aber noch weiterer Versuche, um die Anomalie an diesem Übergang zu klären. Deswegen kann hier auf sie noch nicht eingegangen werden.

Analyse der Linien $\lambda = 4782$ Å und 3978 Å sind die Termabstände des $5p\,^7_1$-Terms, aus $\lambda = 5636$ Å und $\lambda = 4136$ Å die des $5s\,^1P_1$-Terms bekannt. Aus den in 3. beschriebenen Gründen soll aber für Rb 85 jeweils nur der Abstand der beiden Hyperfeinstrukturterme mit $F = J + 1$ und J, für Rb 87 nur die Gesamttermaufspaltung als feststehend vorausgesetzt werden. Vervollständigt man nun für verschiedene Werte von I das Hyperfeinstrukturtermschema dieses Überganges, berechnet die theoretisch verlangten Intensitäten und bestimmt die so geforderte Struktur der Linie,

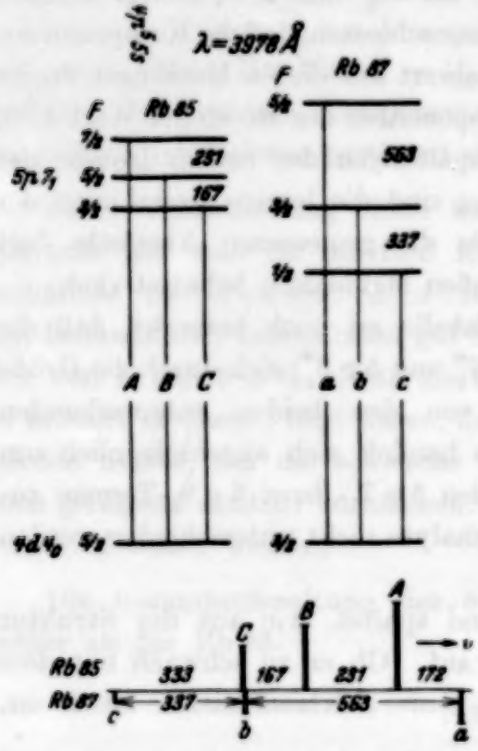


Fig. 5.

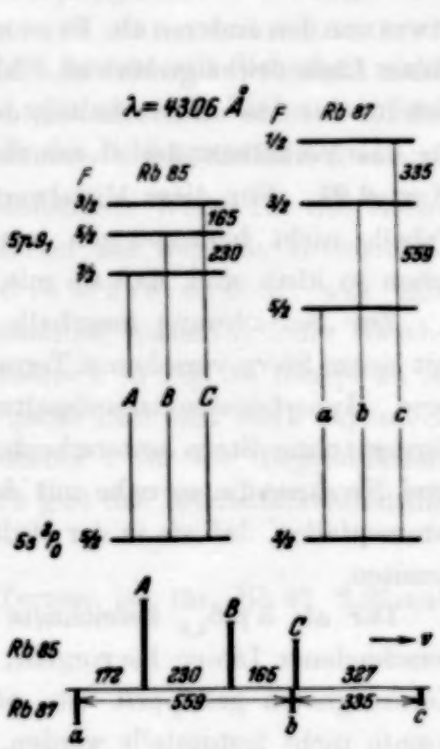


Fig. 6.

Fig. 5 und 6. Hyperfeinstrukturtermschema und Aufspaltungsbild der Linie $\lambda = 3978$ Å (Fig. 5) und der Linie $\lambda = 4306$ Å (Fig. 6).

so hat man am Vergleich dieses Aufspaltungsbildes mit dem wirklich beobachteten einen sicheren Prüfstein für die Größe der gesuchten Kernmomente. Es ergibt sich z. B. für die Linie $\lambda = 4886$ Å unter Voraussetzung von $I = {}^5/_2$ für Rb 85 und $I = {}^3/_2$ für Rb 87 ein Aufspaltungsbild, wie es in Fig. 7 α dargestellt ist. Unter Berücksichtigung der besprochenen Leistungsfähigkeit des auflösenden Spektralapparates folgt das Bild der Fig. 7 β, in dem alle Linien, die um weniger als 0,05 cm^{-1} nebeneinander liegen, zu einer resultierenden Komponente am Ort des betreffenden Schwerpunktes verschmolzen sind. Die so geforderte Struktur stimmt bestens

mit dem beobachteten Aufspaltungsbild (Fig. 7γ) überein. Zum Vergleich sei vermerkt, daß der Abstand $b \longleftrightarrow c + f$, das ist die einwandfrei meßbare Gesamtaufspaltung der Linie, für $I = {}^3/_2$ 0,925 cm^{-1}, für $I = {}^5/_2$ 0,886 cm^{-1} betragen sollte. Gemessen wurde 0,926 cm^{-1}. Der Wert $I = {}^5/_2$ für Rb 87, der auf Grund des unter 3. diskutierten Materials schon sehr unwahrscheinlich war, scheidet somit auf Grund der hier besprochenen Messung aus. Bei der wesentlich kleineren Aufspaltung des Rb 85 ist der Unterschied der Abstände für die in Frage kommenden Werte von I nicht mehr so groß. Der Abstand $B \longleftrightarrow C + F$ sollte für $I = {}^5/_2$ 0,392 cm^{-1} betragen.

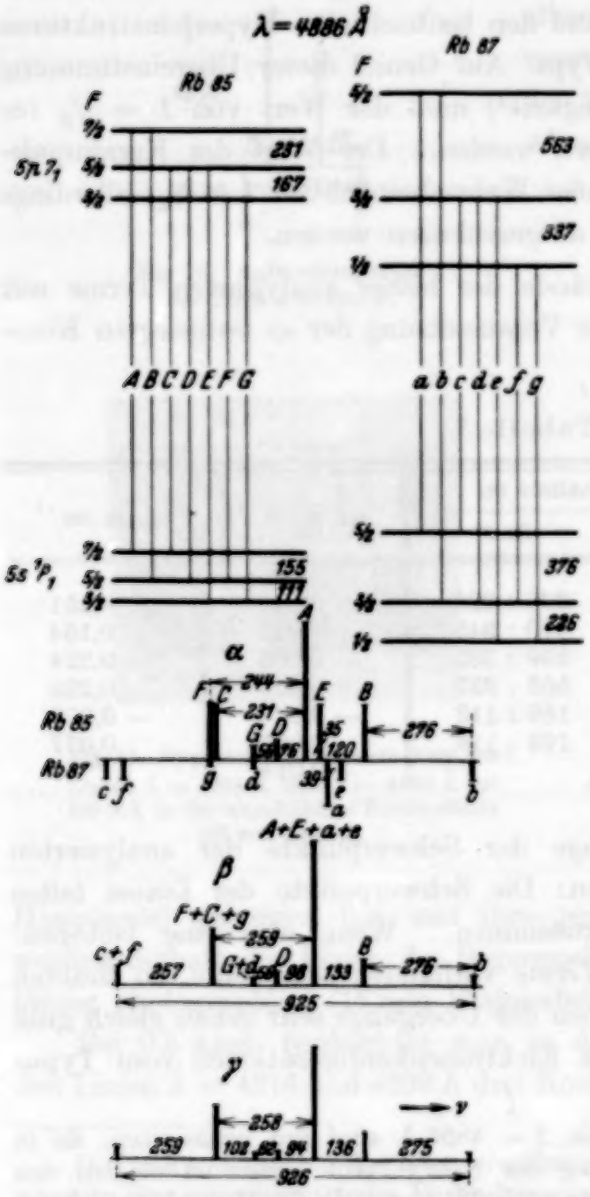


Fig. 7. Hyperfeinstrukturtermschema der Linie $\lambda = 4886$ Å; das daraus resultierende Aufspaltungsbild (7α), dasselbe vereinfacht (7β) und das wirklich beobachtete Strukturbild (7γ).

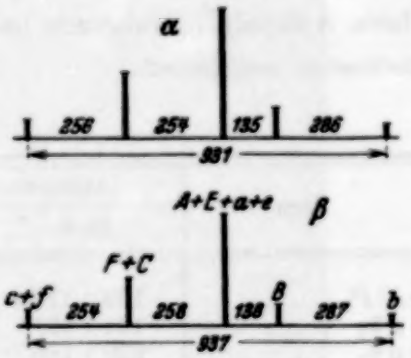


Fig. 8.

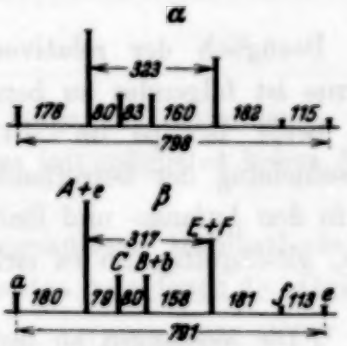


Fig. 9.

Fig. 8 und 9. Experimentell gefundenes Aufspaltungsbild (α) und aus den bekannten Termaufspaltungen konstruierte Struktur (β) der Linien $\lambda = 4288$ Å (Fig. 8) und $\lambda = 4622$ Å (Fig. 9).

für $I = {}^7/_2$ 0,402 cm^{-1}; gefunden wurde 0,394 cm^{-1}. Da die weit abstehenden Komponenten des Rb 87 nur mit kleinen Etalondicken (3 bis 5 mm) gemessen werden können, ohne daß sie von Komponenten der Nachbarordnungen überdeckt werden, die Komponenten des Rb 85 aber mit Etalonabständen bis zu 10 mm, so sind die Messungen an letzteren wesentlich genauer.

Die Fig. 8 und 9 zeigen die Übereinstimmung zwischen den so konstruierten Aufspaltungsbildern und den beobachteten Hyperfeinstrukturen an den anderen Linien dieses Typs. Auf Grund dieser Übereinstimmung und der diskutierten Meßgenauigkeit[1]) muß der Wert von $I = {}^3/_2$ für Rb 87 als ganz sicher angesehen werden. Der Wert des Kernimpulsmomentes für Rb 85 ist mit großer Wahrscheinlichkeit $I = {}^5/_2$; allerdings kann $I = {}^7/_2$ nicht vollständig ausgeschlossen werden.

In Tabelle 3 sind die Abstände der bisher analysierten Terme mit ihren Aufspaltungsfaktoren unter Voraussetzung der so festgelegten Kernmomente angegeben.

Tabelle 3.

Term	Abstandsverhältnis für Rb 85	Abstandsverhältnis für Rb 87	a_{85} in cm^{-1}	a_{87} in cm^{-1}
$5s\,{}^1P_1$	156 : 110	376 : 226	0,044	0,151
$4d\,5_1$	164 : 121	410 : 245	0,047	0,164
$5p\,9_1$	230 : 165	559 : 335	— 0,066	— 0,224
$5p\,7_1$	231 : 167	563 : 337	0,066	0,225
$5p\,9_1^*$	79 : 55	189 : 113	— 0,023	— 0,075
$5p\,7_1^*$	82 : 59	193 : 116	0,023	0,077
$5p\,1_1$	~50 : ~30		~ 0,014	

Bezüglich der relativen Lage der Schwerpunkte der analysierten Terme ist folgendes zu bemerken: Die Schwerpunkte der *Linien* fallen für beide Isotope im Mittel zusammen. Wenn also eine Isotopenverschiebung der betreffenden *Terme* vorhanden sein sollte, so müßten sie in den Anfangs- und Endtermen der Übergänge sehr genau gleich groß sein, gleichgültig, ob es sich um Elektronenkonfigurationen vom Typus

[1]) Die Messungen an der Linie $\lambda = 4886$ Å sind am genauesten, da in dieser Spektralgegend die Auflösung des Fabry-Perot besser ist als bei den anderen beiden Linien. Da außerdem auch die Abstände der Hyperfeinstrukturterme, die zu diesem Übergang gehören, besonders gut zu messen waren, so dürfte die Übereinstimmung, die mit dem angegebenen Verfahren gerade bei dieser Linie erreicht wurde, besonders für die Richtigkeit der gefundenen Kernmomente sprechen.

$4\,p^5\,5\,p$, $4\,p^5\,5\,s$ oder $4\,p^5\,4\,d$ handelt. Das scheint aber nach den Erfahrungen, die man bisher über den Isotopenverschiebungseffekt gemacht hat, sehr unwahrscheinlich zu sein.

5. Die Hyperfeinstrukturen des Rb I. Nach dem in der Einleitung besprochenen Material, das bisher über die Rb-Bogenlinien vorlag, war es nötig, die aus dem Rb II gewonnenen Resultate mit den Strukturen des Rb I in Einklang zu bringen, d. h. vor allem die Existenz der von Jackson vermuteten vierten Komponenten in den Aufspaltungsbildern des violetten Absorptionsdubletts (zweites Glied der Hauptserie) sicherzustellen und ihre genaue Lage zu bestimmen[1]). Es wurden deshalb die Linien des Bogenspektrums mit möglichst hoher Auflösung photographiert (15 mm Etalonabstand).

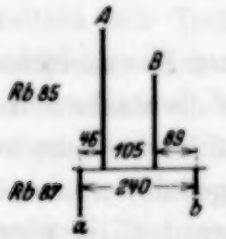


Fig. 10. Aufspaltungsbild der Linie $\lambda = 4216$ Å.

Fig. 11. Hyperfeinstrukturaufnahme der Linien $\lambda = 4216$ Å und $\lambda = 4202$ Å bei 100 mA in der ungekühlten Hohlkathode (13 mm Etalon).

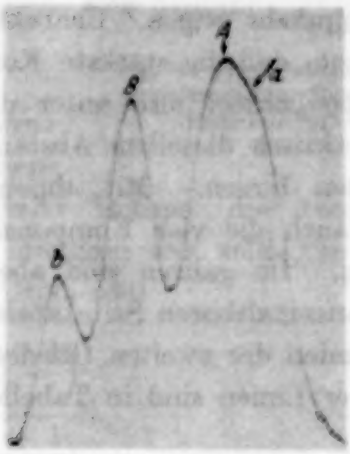


Fig. 12. Photometerkurve der Linie $\lambda = 4216$ Å (siehe Fig. 11).

Bei 0,4 Amp. beobachtet man in der ungekühlten Hohlkathode an den Linien $\lambda = 4216$ und 4202 Å drei Komponenten, von denen die stärkste

[1]) Jackson gibt in der oben erwähnten Notiz an, daß die stärkste Komponente eine unsymmetrische Verbreiterung zeigt, läßt aber offen, nach welcher Seite die Unsymmetrie liegt. Da er von einer Violettverschiebung der Rb 87-Komponenten gegen die des Rb 85 spricht, so sollte man annehmen, daß er die fehlende Komponente auf der violetten Seite der stärksten Komponente vermutet.

eine schwache Unsymmetrie nach langen Wellen hin zeigt; diese unsymmetrische Verbreiterung wird mit abnehmendem Rubidiumdampfdruck deutlicher. Bei der mit flüssiger Luft gekühlten Hohlkathode ist die gesuchte vierte Komponente fast von der Hauptkomponente getrennt. Es ergibt sich für beide Absorptionslinien ein Aufspaltungsbild, wie es in Fig. 10 gezeichnet ist. Fig. 11 stellt eine Vergrößerung einer Aufnahme mit ungekühlter Hohlkathode bei 0,1 Amp. dar, Fig. 12 die dazugehörige Photometerkurve.

Ebenso wurden die Strukturen der ultraroten Resonanzlinien $\lambda = 7947$ und 7800 Å untersucht. Bei diesen Linien tritt die starke Selbstabsorption (die bei ihnen bekanntlich etwa 100mal so groß ist wie beim zweiten Glied dieser Serie) störend in Erscheinung. In der ungekühlten Lampe beobachtet man bei hohem Strom auch hier drei Komponenten, die aber alle starke Selbstumkehr zeigen. Charakteristisch für die vierfache Struktur ist die Tatsache, daß die stärkste Komponente *zwei* Absorptionsmaxima besitzt. Man beobachtet also unter diesen Bedingungen vier Absorptionslinien, die praktisch dieselben Abstände besitzen wie die Emissionsmaxima der violetten Linien. Mit abnehmender Rubidiumdampfdichte kann man dann auch die vier Komponenten in Emission mit einiger Genauigkeit messen. Im ganzen sind aber die Intensitätsmaxima wegen der nicht ganz ausschaltbaren Selbstabsorption hier nicht so scharf definiert wie bei den Linien des zweiten Gliedes der Serie. Die gemessenen Abstände für alle vier Linien sind in Tabelle 4 eingetragen.

Tabelle 4.
Strukturbilder der Rb I-Linien.

λ	Serie	a	A	B	b	$a-b$	$A-B$	$\frac{a-b}{A-B}$
7947	$5\,^2S_{1/2} - 5\,^2P_{1/2}$	000	44	147	238	238	103	2,31
7800	$5\,^2S_{1/2} - 5\,^2P_{3/2}$	000	46	150	237	237	104	2,28
4216	$5\,^2S_{1/2} - 6\,^2P_{1/2}$	000	47	152	242	242	105	2,31
4202	$5\,^2S_{1/2} - 6\,^2P_{3/2}$	000	46	152	241	241	106	2,27
	Mittelwerte	000	46	151	240	240	105	2,29

Da alle anderen Linien des Rb I, speziell die auf den $^2P_{1/2}$- und $^2P_{3/2}$-Zuständen endigenden Übergänge, nicht meßbar aufspalten, so ist die gefundene Struktur eindeutig dem $5\,^2S_{1/2}$-Zustand zuzuordnen, und man bekommt das in Fig. 13 angegebene Hyperfeinstrukturtermschema. Das Verhältnis der Gesamtaufspaltungen der Terme für beide Isotope hat in

genügender Übereinstimmung mit den im Rb II gefundenen Resultaten (die wegen der größeren Aufspaltungen und besseren Definition der Komponenten als genauer angesehen werden müssen) den Wert 2,29.

Unter Berücksichtigung der im Rb II gefundenen Kernmomente fallen die Schwerpunkte der Linien für beide Isotope zusammen. Da alle höheren Terme keine Schwerpunktsverschiebung aufweisen (die Kombinationen zwischen ihnen spalten ja nicht auf), so besitzen *alle* Terme des Rb I keine meßbare Isotopieverschiebung.

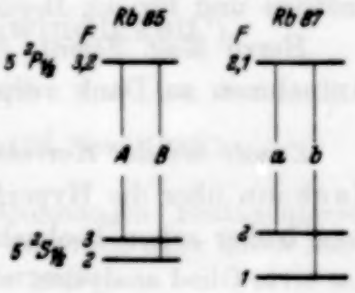


Fig. 13. Hyperfeinstrukturtermschema der Resonanzlinie $\lambda = 7947$ Å.

6. Die magnetischen Momente der beiden Rubidiumisotope. Die Gesamthyperfeinstrukturaufspaltung eines Multipletterms hat bekanntlich, wenn $I \geqq J$ ist, den Wert:

$$\Delta W = \mu \cdot H(0) \frac{2I+1}{I},$$

wo μ das magnetische Moment des Kerns und $H(0)$ das Magnetfeld des Elektronengebäudes am Kernort ist. Da für beide Isotope die Anordnung des Elektronengebäudes und somit $H(0)$ identisch sein sollte, so findet man für das Verhältnis der magnetischen Momente:

$$\frac{\mu_{87}}{\mu_{85}} = \frac{\Delta W_{87}}{\Delta W_{85}} \frac{\left(\frac{2I+1}{I}\right)_{85}}{\left(\frac{2I+1}{I}\right)_{87}},$$

wobei die angehängten Indizes sich auf die betreffenden Isotope beziehen sollen. Als Mittelwert aus allen analysierten Termen ergibt sich:

$$\frac{\mu_{87}}{\mu_{85}} = 2{,}27 \frac{{}^{12}/_{5}}{{}^{8}/_{3}} = 2{,}04.$$

(Bei $I = {}^{7}/_{2}$ für Rb 85 würde der Wert 1,95 folgen.) Man erhält also das Resultat, daß das magnetische Moment des Rb 87 auf wenige Prozent genau doppelt so groß ist wie das des Rb 85.

Um die Absolutwerte der magnetischen Momente zu bestimmen, muß das Magnetfeld am Kernort berechnet werden. Für den Grundzustand des Rb I sind solche Rechnungen von Fermi[1]) und Goudsmit durchgeführt worden. Aus der Aufspaltung des $5\,{}^2S_{1/2}$-Zustandes des Rb I und

[1]) E. Fermi, ZS. f. Phys. **60**, 320, 1930.

dem Wert der aus dem Rb II bestimmten mechanischen Momente folgt nach Goudsmit[1]):

$$\mu_{85} = 1{,}4 \text{ Protonenmomente},$$
$$\mu_{87} = 2{,}8 \quad \text{„} \quad .$$

Die Genauigkeit dieser Werte kann nicht angegeben werden.

Herrn Prof. N. Bohr danke ich für die freundliche Aufnahme in seinem Institut und für die Bereitstellung der experimentellen Hilfsmittel.

Herrn Mag. Scient. N. Wieth-Knudsen bin ich für Hilfe bei den Aufnahmen zu Dank verpflichtet.

Zusatz bei der Korrektur. Inzwischen erschien eine neue Arbeit von Jackson über die Hyperfeinstruktur des Rb I-Spektrums[2]), in der außer dem früher schon beobachteten zweiten Gliede der Hauptserie nun auch das erste Glied analysiert wird. An den Linien $\lambda = 7947$ Å und $\lambda = 7800$ Å findet Jackson vier Komponenten mit annähernd denselben Abständen, wie sie in der vorliegenden Arbeit angegeben sind (s. Tabelle 4). Die violetten Linien $\lambda = 4216$ Å und $\lambda = 4202$ Å sind aber wiederum nicht genügend aufgelöst. Um das mechanische Moment der Rb-Isotopen zu finden, bestimmt Jackson mit Hilfe photographischer Photometrie an den genannten violetten Linien die relativen Intensitäten der Komponenten. Die auf diese Weise festgestellten wahrscheinlichsten Kernmomente stimmen *nicht* mit den in der vorliegenden Arbeit angegebenen Werten überein. Es ist aber auch trotz aller Sorgfalt, die Jackson augenscheinlich bei seinen Intensitätsmessungen verwandt hat, meines Erachtens nicht zu erwarten, daß man bei so unaufgelösten Strukturen, wie sie diese Linien besitzen (s. Photometerkurve Fig. 12), die systematischen Fehler genügend ausschalten kann.

Die oben von mir angegebenen Werte der Rb-Kernmomente werden voll aufrechterhalten.

---

[1]) S. Goudsmit, Phys. Rev. im Druck (nach freundlicher Mitteilung von Herrn Goudsmit). Inzwischen erschienen: Phys. Rev. **43**, 636, 1933.

[2]) D. A. Jackson, Proc. Roy. Soc. London (A) **139**. 673, 1933.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.)

Die Erregung von Röntgenstrahlen durch Stoß positiver Ionen hoher Geschwindigkeit[1]).

Von **K. Lion** in Darmstadt.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 22. April 1933.)

Problemstellung. Apparatur zur Erzeugung hoher Spannungen. Entladungsrohr für intensive Ionenströme hoher Geschwindigkeit. Nachweis einer durch Ionen erregten Röntgenstrahlung. Fehlerquellen.

Die Strahlung, die beim Auftreffen von Ionen auf feste Körper entsteht, ist seit langem wegen ihrer Bedeutung für die theoretische Betrachtung des Ionenstoßes gesucht worden. Versuche, sie nachzuweisen, sind von J. J. Thomson[2]) [3]) [4]), M. Wolfke[5]) [6]), W. Wien[7]), Chr. Gerthsen[8]), Barton[9]), J. D. Cockcroft und E. T. S. Walton[10]) [11]) ausgeführt worden, jedoch sämtlich ohne Erfolg. Die Strahlung wurde entweder überhaupt nicht gefunden, oder der gefundene Effekt konnte auf andere Ursachen (Licht, Korpuskularstrahlung, Wärmewirkung, chemische Einwirkung oder sekundäre Röntgenstrahlen) zurückgeführt werden. Da der Grund für diesen negativen Ausfall der Untersuchungen in erster Linie in der sehr geringen Energieausbeute zu liegen schien, war es von Interesse, die Versuche unter Benutzung größerer Kanalstrahlintensitäten wieder aufzunehmen. Die sich hieraus ergebende experimentelle Aufgabe, einen intensiven Kanalstrahl bei hoher Spannung zu erzeugen, ist annähernd die gleiche wie diejenige,

---

[1]) Gekürzte Dissertation.
[2]) J. J. Thomson, Phil. Mag. (6) **28**, 620, 1914.
[3]) J. J. Thomson, ebenda (6) **49**, 761, 1925.
[4]) J. J. Thomson, ebenda (6) **2**, 674, 1925.
[5]) M. Wolfke, Phys. ZS. **18**, 479, 1917.
[6]) M. Wolfke, ebenda **19**, 205, 1918.
[7]) W. Wien, Ann. d. Phys. **83**, 19, 1927.
[8]) Chr. Gerthsen, ebenda **85**, 620, 1928.
[9]) D. C. Barton, Journ. Frankl. Inst. **209**, 1, 1930.
[10]) J. D. Cockcroft u. E. T. S. Walton, Proc. Roy. Soc. London (A) **129**, 477, 1930.
[11]) J. D. Cockcroft u. E. T. S. Walton, ebenda **136**, 619, 1932.

die die künstliche Beeinflussung des Atomkernes zum Ziele hat, und an mehreren Stellen in letzter Zeit in Angriff genommen worden ist[1]).

Hochspannungsanlage. Vorversuche hatten ergeben, daß konstante Gleichspannung für den vorliegenden Zweck am besten geeignet sei. Da elektrostatische Anlagen wegen des großen Energiebedarfs des Entladungsrohres nicht in Betracht kamen, wurde für die Versuche hochgespannter Wechselstrom, der mit Ventilröhren gleichgerichtet war, benutzt.

Die Anlage ist für eine maximale Spannung von 300 kV bemessen. Die Wahl der Schaltung (ähnlich der Greinacher- bzw. Delonschaltung, siehe Fig. 1) wurde zum Teil durch die vorhandenen Mittel bestimmt, zum Teil auch durch die Notwendigkeit, den negativen Pol der Anlage unter möglichst geringer Isolationsbeanspruchung der einzelnen Schaltelemente zu erden. Diese Beanspruchung, die wegen des gleichzeitigen Auftretens von Gleich- und Wechselspannung in der Anlage nicht ohne weiteres zu übersehen ist, konnte durch eine besondere graphische Methode[2]) leicht ermittelt werden.

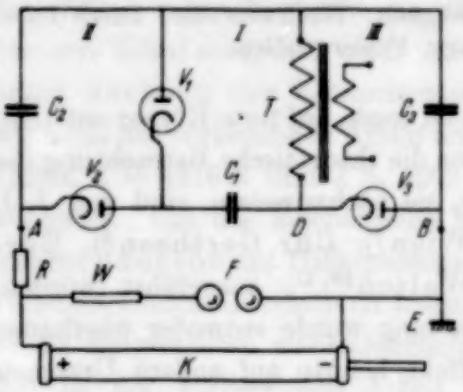


Fig. 1. Schaltung der Hochspannungsanlage.

Zwischen den mit A und B bezeichneten Punkten der Schaltung besteht eine Spannungsdifferenz von 300 kV. Wird der Punkt B geerdet (E), so muß der Transformator T gegen Erde (Netz) isoliert werden, da seine maximale Spannungsbeanspruchung zwischen Primär- und Sekundärseite 200 kV beträgt. Diese Trennung vom Netz geschieht durch einen ölgefüllten Isoliertransformator vom Übersetzungsverhältnis 1 : 1. Man kann auch einen Teil der Anlage für sich allein benutzen, wenn nur die Kreise I und II eingeschaltet werden und die Erdung an den Punkt D verlegt wird.

Die Regelung geschieht durch Veränderung der zugeführten Spannung mit Hilfe einer Spannungsteilerdrossel, die grob und fein unterteilt ist, sowie durch einen regelbaren Widerstand im Primärkreis des Isoliertransformators.

Die Ventile $V_1 V_2 V_3$ (AEG. und C. H. F. Müller) sind für 220 kV Sperrspannung bemessen. Da ihre Kathoden eine Spannungsdifferenz von

[1]) Die Versuche wurden bereits begonnen, ehe die Ergebnisse bekannt waren, die mit den betreffenden Verfahren erzielt wurden.

[2]) K. Lion, Elektrot. ZS. 53. 506, 1932.

200 bzw. 300 kV gegen Erde aufweisen, so wird ihre Heizung mit kleinen Generatoren (Autolichtmaschinen) bewerkstelligt, die über Pertinaxwellen von bis zu 1,20 m Länge angetrieben werden.

Die Kondensatoren (Meyrowsky) C_1 und C_3 hatten eine Größe von 0,01 μF, für eine Belastung von 150 kV, C_2 bestand aus fünf einzelnen Kondensatoren, die zusammen auch etwa 0,01 μF haben, für eine Spannungsbeanspruchung von über 200 kV.

Vom positiven Pol der Hochspannungsanlage führt eine Verbindung über einen auswechselbaren Widerstand R (Conradty) zur Anode des Entladungsrohres K. Die Spannungsmessung geschieht durch eine Funkenstrecke F mit Kugeln von 25 cm Durchmesser, die über einen Widerstand W an die Anode des Entladungsrohres bzw. an Erde angeschlossen sind. Die Spannung ist mit relativ großer Genauigkeit zu regeln und ausreichend konstant. Der innere Widerstand der Anlage ist verhältnismäßig gering, bei 8 mA fällt die Spannung nur um etwa 30%.

Entladungsrohr. Zur Erzeugung eines Ionenstrahles bei höheren Spannungen wurde das Kanalstrahlenrohr gewählt. Bestimmend hierfür war u. a. die Aussicht, die Erscheinungen im Kanalstrahlenrohr, die bisher nur bei niedrigen Spannungen (bis 70 kV) untersucht worden waren, auch in dem Gebiet um 100 kV und darüber beobachten zu können. Seine Ausbildung für höhere Spannungen ergab freilich beträchtliche Schwierigkeiten, denn Kanalstrahlen in größerer Intensität entstehen nur, wenn sich der Kathodenfall noch ungestört ausbilden kann. Diese Forderung verbietet die Anwendung der Felduntertеilung, wie bei den Rohren von A. Brasch und F. Lange[1]) oder nach dem Vorschlag von M. Sitnikov[2]), da durch die Homogenisierung des Spannungsverlaufes die Entstehungsmöglichkeit der Kanalstrahlen im Rohr selbst stark verringert wird. Durch die reguläre Ausbildung des Kathodenfalles im Kanalstrahlrohr ist die Spannungsbeanspruchung des Rohres (und allgemein gasgefüllter Rohre) allerdings schon bei niedrigeren Spannungen sehr hoch, so daß häufig ein Rohrdurchschlag eintritt. Durch die Verwendung von Porzellanrohr konnte dieser Übelstand vermieden werden. Besonders günstig war dabei, daß sich als beste Form des Kanalstrahlenrohres ein gerades zylindrisches Rohr ohne Erweiterungen und Verengungen (deren Einflüsse an den verschiedenen Stellen des Rohres untersucht worden sind) erwiesen hat. Dies Ergebnis stimmt mit dem von W. Wien[3]) bei niedrigeren Spannungen gewonnenen

[1]) A. Brasch u. F. Lange, ZS. f. Phys. **13**, 460, 1932.
[2]) M. Sitnikow, ZS. f. techn. Phys. **13**, 460, 1932.
[3]) W. Wien, Handb. d. Radiol. **4**, 2, 1923.

überein, demzufolge man eine hohe Entladungsspannung an solchen Rohren bei höheren Gasdrucken erhält.

Die Länge des Rohres ist dadurch bestimmt, daß der Kathodenfall bei höheren Spannungen noch nicht gestört werden darf. Da der Dunkelraum bei den dabei notwendigen geringen Drucken bereits große Dimensionen annimmt, ist, damit er noch nicht an die Anode reicht, eine möglichst große Länge des Entladungsrohres wünschenswert. Die besten Ergebnisse wurden dementsprechend mit einem Rohr von etwa 2 m Länge erhalten. Auch bezüglich des Rohrdurchmessers hat es sich gezeigt, daß die Intensität der Kanalstrahlen stark mit dessen Größe wächst. Dies dürfte mit ziemlicher Sicherheit (wie verschiedene Experimente zeigen) durch Wandladungen begründet sein, die die Ausbildung des Kanalstrahles bei engen Rohren stören.

Ein Einfluß der Form der Anode auf die Entladung konnte nicht gefunden werden, dagegen ist die Form der Kathode von wesentlicher Bedeutung. Mit wachsender Spannung muß der Gasdruck im Entladungsrohr bereits so gering gehalten werden, daß der Kanalstrahl an Intensität stark abnimmt. Eine wesentliche Steigerung des Druckes und dadurch der Strahlintensität bei höherer Spannung konnte vor allem dadurch erreicht werden, daß die Kathode möglichst klein gehalten wurde. Die ersten Versuche hatten dazu geführt, daß die Kathode zur Verringerung der Durchschlagsgefahr des Entladungsrohres rohr- bzw. pilzförmig in dieses hineinragte, jedoch erwies sich diese Konstruktion bezüglich der Strahlintensität bei höheren Spannungen als ungeeignet, da die Oberfläche der Kathode zu groß wurde. Als beste Kathode eignete sich ein flaches Drahtnetz, das gegen die Anode hin schwach konkav gekrümmt war und den Querschnitt des Rohres gerade überdeckte. Wenn die Kathode durch Vorsatz einer isolierenden „Blende" noch mehr in ihrer Wirkung verkleinert werden sollte, zeigte es sich, daß die Kanalstrahlen schlechter wurden, eine Erscheinung, die ebenfalls auf Raumladungen oder Wandladungen zurückzuführen sein dürfte.

Auf Grund der Erfahrungen, die beim Betrieb von über 40 verschiedenen Typen von Rohren gewonnen wurden, wurde ein Porzellanrohr von 1,80 m Länge und 9,7 cm lichter Weite ausgewählt, die Wandstärke beträgt 1,7 cm. Das Rohr ist innen und außen glasiert und erwies sich als vollkommen gasdicht. Die Kathode besteht aus einem eisernen Teller mit dem auf Fig. 2 dargestellten Querschnitt, sie trägt nach der Seite des Rohres hin ein Aluminiumdrahtnetz, in das der Kanalstrahl nach kurzem Betrieb ein Loch schmilzt, das auf diese Weise gut zentriert ist. An der Seite mündet ein

konisch zulaufendes Messingrohr in die Kathode, das unter Zwischenschaltung einer Hg-Ausfriertasche und eines Hahnes mit der dreistufigen Stahlpumpe verbunden ist. Das Entladungsrohr ist in die Kathode und ebenso in die Anode mit Rosescher Legierung eingegossen und darüber zur Dichtung mit Picein verkittet. Die Anode besteht ebenfalls aus Eisen, darüber ist zur Kühlung eine Messingtrommel gezogen, die mit einem isoliert aufgestellten Wassergefäß verbunden ist. Die Gaszufuhr — es wird bei ständigem Durchströmen gearbeitet — geschieht durch ein seitlich in die Anode eingesetztes Palladiumrohr, das durch einen Porzellan-Bunsenbrenner geglüht wird. Flamme und Palladiumrohr befinden sich innerhalb eines statisch schützenden Drahtnetzzylinders, da die Flamme sonst weggeblasen wird. Die Drucke im Entladungsrohr betragen je nach Spannung und Stromstärke 1 bis $3 \cdot 10^{-2}$ mm Hg.

Die mit diesem Rohr erzielte Spannung, bei der noch ein guter Kanalstrahl zu erreichen war, beträgt 150 kV, kann jedoch noch gesteigert werden. Anfänglich machten sich schon von 70 kV an stark knallende, kurze Entladungen im Rohr bemerkbar, die ähnlich auch von Lange und Brasch bei höheren Spannungen beobachtet worden sind und von diesen als Gleitentladungen an der inneren Rohrwand erklärt werden. Es zeigte sich, daß bei längerem Betrieb und allmählicher Steigerung der Spannung diese Erscheinung immer schwächer wurde und schließlich ganz aufhörte, so daß die Spannung wieder weiter gesteigert werden konnte. War das Rohr jedoch einmal für höhere Spannungen „dressiert" worden, so genügte es — selbst nachdem Luft eingelassen war —, daß die Spannung langsam gesteigert wurde, um die vorige Höhe wieder zu erreichen.

Der Strom konnte bei einer Spannung von etwas über 110 kV auf 15 mA gesteigert werden, so daß am Rohr eine Leistung von etwa 1,7 kW lag. Die maximale Intensität der Kanalstrahlen — gemessen mit einem wassergekühlten Faradaykäfig — betrug bei Spannungen von 100 bis 120 kV bis zu 5 mA und ging bei höheren Spannungen gleichzeitig mit dem Entladungsstrom etwas zurück. Es gelang, bei magnetischer Ablenkung einen Protonenstrom von 1 mA nachzuweisen. Das Entladungsrohr verträgt eine volle Belastung von $^1/_2$ Stunde. Während dieser Zeit erwärmt sich das der Kathode zunächst liegende Drittel ziemlich stark, so daß es — insbesondere da nur ein Rohr dieser Type zur Verfügung stand — zweckmäßig ist, zu warten, bis wieder eine Abkühlung eingetreten ist.

Unter der Wirkung der großen Strahlenintensität zeigen Metalle schon in kurzer Zeit eine starke Zerstäubung, Glimmer fluoresziert bei sehr kurzem Einschalten oder sehr geringer Stromstärke hell in blauer Farbe. Bei größerer

Stromstärke glüht vom Strahl getroffener Glimmer oder Quarz weiß auf, mitunter werden Löcher hineingeschmolzen. Beim Auftreffen auf Glas leuchtet die gelbe Natriumlinie, auch schon bei geringen Stromstärken, während bisher das Auftreten der *D*-Linie beim Auftreffen von Wasserstoff-Kanalstrahlen nicht beobachtet wurde.

Für den Nachweis der durch die Kanalstrahlen ausgelösten Röntgenstrahlen ist an die Kathode die in Fig. 2 wiedergegebene Apparatur angesetzt.

Die Kanalstrahlen treffen im Entladungsrohr I auf die Kathode *K* auf und gelangen durch zwei Blenden, B_1 und B_2, von 3 mm Durchmesser und 2 mm Länge, die im Abstand von 35 mm hintereinander angeordnet sind, zwischen die 3 cm langen Pole eines Magneten *M* in einen zweiten Raum II. Der neutrale Teil des Kanalstrahles fällt auf die wassergekühlte

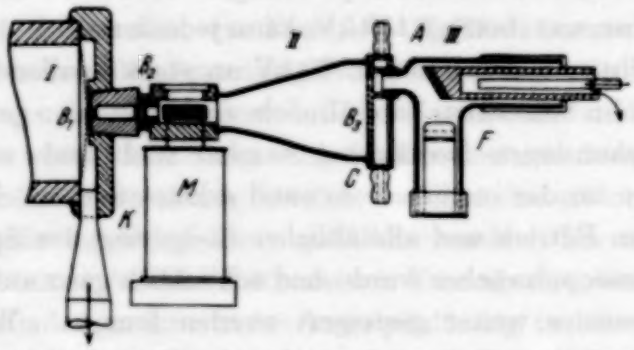


Fig. 2. Querschnitt durch die Kathode mit Ansatzapparatur.

Rückwand *C* dieses Raumes, ein abgelenkter Teil des Kanalstrahles gelangt durch eine weitere Blende B_3 in dieser Wand in einen dritten Raum III und kann dort weiter untersucht werden. Gegenüber der Eintrittsblende in diesem Raum III befindet sich eine wassergekühlte Bleiantianode *A*. Durch die starke Abblendung tritt zwar eine starke Verminderung der Strahlintensität ein, es gelang aber dennoch, einen von der Antianode zur Kathode fließenden Strom von 0,1 mA dauernd aufrechtzuerhalten.

Versuchsergebnisse. Anfängliche Versuche, eine Strahlung, die an der Antianode beim Auftreffen von Ionen angeregt wurde, außerhalb des Glases nachzuweisen, mißlangen. Der photographische Film mußte daher in das Vakuum hineingebracht werden. Hierzu wurde ein kreisrundes Plättchen von 19 mm Durchmesser aus einem (Doneo-Röntgen-) Film ausgestanzt und in eine dazu passende Bleikassette *F* eingelegt, die oben mit einer 6 μ starken Al-Folie bedeckt war. In der Folie waren kleine runde Löcher ausgestanzt, auf die je zwei etwa 0,5 μ starke Al-Folien aufgeklebt waren. Die

Kassette, die sorgfältig auf Lichtsicherheit geprüft war, wurde unterhalb der Antianode in das Rohr eingesetzt, und darauf wurde der ganze Raum III mit 2 mm starkem Bleiblech zum Schutze gegen Röntgenstrahlung von außen her sorgfältig umkleidet.

Nach 15 Minuten langer Belichtung erschien auf dem Film ein Bild der mit Al-Folie abgedeckten Löcher als sicheres Anzeichen, daß eine Röntgenstrahlung vorhanden war. Die Strahlung war äußerst weich, die sicher sehr dünne Schellackschicht, die sich beim Aufkleben auf eine Folie aufgelegt hatte, war deutlich abgezeichnet. Bei einer Kontrollaufnahme ohne Magnetfeld — so daß keine Kanalstrahlen in den Raum III eindringen konnten — zeigte sich gar keine Schwärzung.

Daraufhin wurde versucht, von dem erzeugten Röntgenstrahl eine Stufenkeilaufnahme zu machen, um die Wellenlänge der Strahlung ungefähr zu bestimmen. Zu diesem Zweck waren in der abdeckenden Folie sechs Löcher von je 2 mm Durchmesser ausgestanzt, die der Reihe nach mit einer steigenden Anzahl von 0,5-μ-Folien beklebt waren, wobei sorgfältig darauf geachtet wurde, daß die dazu verwendete Schellacklösung nicht vor die Öffnungen fließen konnte. Die dünnste Stelle war zur Sicherung der Lochfreiheit mit zwei Folien, also einer Schicht von 1 μ Stärke, die stärkste mit 3,5 μ Aluminium abgedeckt. Eine Auswertung dieser Aufnahme ergab eine ziemlich inhomogene Strahlung, deren durchschnittliche Halbwertsschicht etwa 1 μ beträgt. Die Wellenlänge ist demnach größer als 6 Å, jedoch ist eine genaue Bestimmung ihrer Größe hieraus nicht zu entnehmen, da die Wellenlänge oberhalb der selektiven Absorption der verwendeten Aluminiumfolien liegt. Fig. 3 gibt eine Reproduktion der gewonnenen Aufnahme.

Fig. 3. Stufenkeilaufnahme.

Nachdem der photographische Nachweis der Strahlung geglückt war, wurde versucht, den für manche Experimente nicht erforderlichen langwierigen photographischen Nachweis und das dazu notwendige jedesmalige Auspumpen dadurch zu umgehen, daß die Strahlung mit einem Fluoreszenzschirm sichtbar gemacht wurde. Dieser wurde an die Stelle der Kassette gebracht und blieb zunächst ohne eingeschaltetes Magnetfeld dunkel. Wurde jedoch dieses eingeschaltet, so leuchtete er intensiv hell auf. Es bestand allerdings die Möglichkeit, daß die Fluoreszenz von dem im Kanalstrahl sicher vorhandenen ultravioletten Licht oder von korpuskularen

Teilchen herrührte. Um diesen Einfluß zu vermeiden, wurde eine 0,5 μ starke Al-Folie auf einem Drahtrahmen etwa 1 cm über dem Fluoreszenzschirm angebracht. Der Effekt war dadurch ganz beträchtlich verringert, aber immer noch deutlich wahrnehmbar. Die Erscheinungen waren in jeder Hinsicht beliebig reproduzierbar. Aus diesen Versuchen, bei denen eine Strahlung immer nur bei magnetischer Ablenkung des Kanalstrahles nachgewiesen werden konnte, zeigt sich einwandfrei, daß die am Bleischirm auftretende Strahlung nicht durch primäre oder sekundäre Röntgenstrahlen hervorgerufen sein kann. Ein Einfluß des Magneten auf die Entladung war nicht vorhanden, da einmal die äußerst stabile Entladung weit vom Magneten entfernt war, ferner dessen Streufeld gering war und durch die eiserne Kathode außerdem abgeschirmt wurde.

Die erzeugte Röntgenstrahlung ist auch nicht durch ultraviolettes Licht vorgetäuscht, denn dieses dürfte eine 3,5 μ starke Aluminiumschicht nicht durchdringen können. Auch eine chemische Einwirkung, wie sie Wien bei der Schwärzung von Schumannplatten in einem Raum gefunden hat, in den Kanalstrahlen eindringen, kann hier die Schwärzung nicht verursacht haben, da diese nicht diffus, sondern in regelrechter Zeichnung auftritt. Ebenso ist die Schwärzung nicht durch Erwärmung zu deuten, da die Folien nicht durch den direkten Kanalstrahl getroffen wurden und die Antianode wie die benachbarte Blendenwand wassergekühlt waren. Eine auch geringe Temperaturerhöhung war nicht zu bemerken.

Es war weiter zu untersuchen, ob die auf dem photographischen Film angezeigte Schwärzung etwa durch den Einfluß korpuskularer Teile zustande gekommen war, da reflektierte Kanalstrahlen in größerer Menge vorhanden sind und eine Schwärzung bewirken können. Rechnet man damit, daß die Kanalstrahlen an der Bleiantianode mit unveränderter Geschwindigkeit reflektiert werden, so gelangt man unter der Annahme eines Reichweitengesetzes $R = av^{3/2}$ [dessen Gültigkeit schon bei geringeren Geschwindigkeiten von Chr. Gerthsen[1]) sichergestellt ist, das daher für höhere Geschwindigkeiten um so unbedenklicher angewandt werden kann] und unter sehr vorsichtigem Einsetzen der aus den Absorptionsversuchen an α-Strahlen gewonnenen Konstanten[2]) zu dem Ergebnis, daß die reflek-

[1]) Chr. Gerthsen, Ann. d. Phys. **5**, 657, 1930.

[2]) Die erlaubte Anwendbarkeit der für α-Strahlen geltenden Bremsvermögen auf die für *H*-Strahlen ist von E. Marsden (Phil. Mag. **27**. 824, 1914) und E. Rona (Wiener Ber. **135** [2a], 117, 1926) nachgewiesen. Ihre Anwendung auf *H*-Kanalstrahlen erscheint daher unbedenklich, insbesondere da das Bremsvermögen des Aluminiums von dem der Luft nicht sehr verschieden ist.

tierten Kanalstrahlen eine Aluminiumschicht von 1 μ nicht mehr zu durchdringen vermögen, geschweige denn eine 3,5 μ starke Schicht.

Schnellere korpuskulare Teilchen — die etwa aus Kernprozessen stammen — dürften nicht vorhanden sein, da Kernprozesse bei den verwendeten niedrigen Spannungen an Blei nicht zu erwarten sind. Andererseits wäre auch eine dabei auftretende Korpuskular- oder γ-Strahlung so hart, daß die gesamte Aluminiumabdeckung des Films davon ebenso durchdrungen würde wie die dünnen Folien.

Besondere Beachtung erfordert die Frage, ob die Röntgenstrahlen durch Elektronen angeregt wurden, die entweder im Kanalstrahl mitgeführt wurden, oder durch diesen an der Antianode ausgelöst wurden. Zur Klärung dieser Frage wurde zunächst zwischen der letzten Blende und der Antianode, und darauf zwischen Antianode und Film ein magnetisches Feld senkrecht zum Strahl angebracht, es konnte jedoch keinerlei Einfluß dieses Feldes beobachtet werden. Auch die Anbringung eines elektrischen Feldes, durch das die Elektronen gebremst oder beschleunigt würden, indem die Antianode negativ, die Blendenwand positiv gemacht wurde, ergab keine Änderung, selbst wenn die zwischen den beiden Elektroden liegende Spannung bis auf 250 Volt gesteigert wurde. Eine umgekehrte Polung ließ ebenfalls keinen Einfluß auf die erzeugte Röntgenstrahlung erkennen.

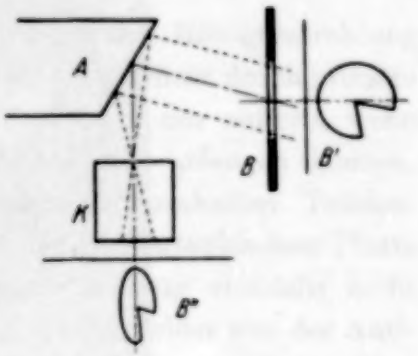


Fig. 4.
Lochkameraaufnahme, Strahlengang.

Es bestand noch die Möglichkeit, daß der Kanalstrahl beim Vorübergehen an der letzten Blende an deren Rand Elektronen ausgelöst hätte, deren Geschwindigkeit ziemlich groß war, und die die nachgewiesene Röntgenstrahlung erzeugt hätten. In diesem Falle hätte die Röntgenstrahlung auf dem ganzen Bleischirm entstehen müssen, da die am Blendenrand ausgelösten Elektronen alle möglichen Richtungen gehabt hätten. Geht dagegen die Strahlung nur von dem Brennfleck, der Auftreffstelle der Ionen, aus, so war dies ein sicherer Beweis, daß etwa am Blendenrand ausgelöste Elektronen nicht die Ursache für die Entstehung der Strahlung waren.

Um diese Frage zu entscheiden, wurde an Stelle der Kassette eine Lochkamera gebracht, die eine Aufnahme des Brennfleckes oder der gesamten Antianode liefern sollte. In der Blende war nach Fig. 4 eine Marke

angebracht, um ein besonders charakteristisches Bild zu erhalten. Den Strahlengang erläutert die gleiche Abbildung.

Es zeigte sich schon bei visueller Beobachtung mit dem Fluoreszenzschirm ein einwandfreies Bild des Brennfleckes. Dieses war magnetisch nicht ablenkbar, war also nicht durch reflektierte geladene Kanalstrahlen oder ausgelöste Elektronen zustande gekommen. Die endgültige Aufnahme zeigt Fig. 5. Von einem Bild der ganzen Antianode, also von einer durch streuende Elektronen hervorgerufenen Strahlung ist keine Andeutung zu finden, dagegen ist das Bild des Brennfleckes mit der angedeuteten Marke einwandfrei zu erkennen. Daß in dieser Aufnahme noch ultraviolettes Licht und korpuskulare Strahlung mit an der Schwärzung beteiligt sind, stört das

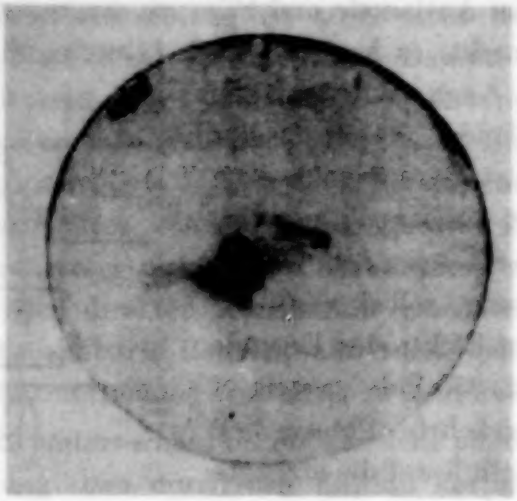


Fig. 5. Lochkameraaufnahme.

gewonnene Ergebnis nicht (direkt reflektiertes Licht des Kanalstrahles fällt übrigens nicht auf die Lochkamera), da die Aufnahme nur den Nachweis bringen soll, daß keine Strahlung von der gesamten Antianodenfläche kommt. Es wurde versucht, die Kamera mit einer 0,5-μ-Folie abzudecken, und es erschien in der Tat nach längerer Belichtungszeit eine wenn auch nur schwach erkennbare Andeutung des Brennfleckes. Indessen ist die Beweiskraft dieser Aufnahme gering, da bei einer einfachen Folie keine Sicherheit für Lochfreiheit besteht. Eine Abdeckung der Lochkamera mit zwei Folien ergab dagegen trotz einstündiger Belichtungszeit keine Abbildung des Brennfleckes mehr, die Intensität war anscheinend zu gering geworden.

Die Röntgenstrahlung wird mit abnehmender Kanalstrahlgeschwindigkeit immer schwächer; eine Grenze, bei der die Strahlung einsetzt, konnte

bisher nicht festgestellt werden. Es ist beabsichtigt, alle Untersuchungen über die Natur der Strahlung erst in einer weiteren Arbeit vorzunehmen, wenn an Hand von Röntgenspektrogrammen genügendes und einwandfreies Material vorliegt.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Anordnung beschrieben, die es gestattet, Ionenströme von bis zu 5 mA und bis zu 150 kV herzustellen. Dies geschieht mit Hilfe eines Kanalstrahlenrohres, das für diesen Zweck besonders ausgebildet ist.

2. Es wird photographisch nachgewiesen, daß ein durch magnetische Ablenkung ausgesonderter Ionenstrom, der auf eine Metallplatte auftrifft, eine Röntgenstrahlung auslöst.

3. Die Röntgenstrahlung ist sehr weich, ihre ungefähre Wellenlänge wird durch Absorptionsmessungen an Aluminium festgestellt und beträgt mehr als 6 Å.

4. Die Fehlerquellen, die das Vorhandensein der Röntgenstrahlung vortäuschen könnten, werden diskutiert. Der Effekt ist nicht durch primäre oder sekundäre Röntgenstrahlung hervorgerufen, da er nur auftritt, wenn die magnetisch abgelenkten Ionen auf die Antianode gelangen können. Ultraviolettes Licht, ungeladene oder geladene korpuskulare Teilchen werden durch Aluminiumfolie von 3,5 μ von der photographischen Platte ferngehalten. Elektronen können die Röntgenstrahlung ebenfalls nicht hervorrufen, da sie durch elektrische und magnetische Felder von der Antianode und von dem photographischen Film ferngehalten werden. Eine Lochkameraaufnahme zeigt, daß die Strahlung nur von der Auftreffstelle der Ionen auf die Metallplatte herrührt.

Die vorstehende Arbeit wurde vom Jahr 1929 bis 1932 im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule unter Leitung von Herrn Professor Dr. H. Rau ausgeführt. Sie konnte in Anbetracht der kostspieligen Mittel zum Bau der Hochspannungsapparatur vor allem durch die verständnisvolle Hilfe der Industrie fertiggestellt werden, wofür ich auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank aussprechen möchte.

Ganz besonders danke ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Rau, der die Anregung zu dieser Arbeit gegeben hat, nicht nur für die großzügige Bereitstellung von Institutsmitteln, sondern auch für sein liebenswürdiges Wohlwollen und die Hilfe, mit der er die Arbeit dauernd gefördert hat.

(Mitteilung aus dem Phys. Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.)

Dopplereffekt in Wasserstoff bei hohen Spannungen.

Von **K. Lion** in Darmstadt.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 22. April 1933.)

Untersuchungen des Dopplereffektes bei Entladungsspannungen über 100 kV ergeben keine obere Grenze der Linienverschiebungen.

Aus Messungen des Dopplereffektes hatten Wilsar[1]), Vegard[2]), Stark und Steubing[3]) und Saxen[4]) eine obere Grenze der Geschwindigkeiten gefunden, die jedoch stark schwankte. Später hatte Krefft[5]) 1924 bei Spannungen bis 70 kV nachgewiesen, daß diese Grenze nicht existierte, sondern daß der Dopplereffekt bei wachsender Entladungsspannung weiter anstieg. Es schien daher von Interesse, die Krefftschen Ergebnisse im Gebiet höherer Geschwindigkeiten zu verfolgen.

Mit einem an anderer Stelle[6]) beschriebenen Kanalstrahlenrohr konnten bei einer Entladungsspannung bis zu 150 kV Wasserstoffkanalstrahlen großer Intensität erzeugt werden. Als Stromquelle diente eine Hochspannungsanlage mit Transformatoren und Ventilröhren. Der Dopplereffekt wurde mit einer Anordnung aufgenommen, die eine Modifikation des von Rau[7]) angegebenen Verfahrens darstellt, und die schematisch in Fig. 1 wiedergegeben ist.

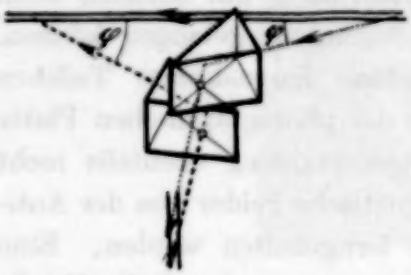


Fig. 1.

Hierbei sind zwei Prismen übereinander so zum Kanalstrahl gestellt, daß dieser durch das obere Prisma in seiner Richtung, durch das untere entgegen seiner Richtung beobachtet werden kann. Die beiden Prismen werden unter einem kleinen Winkel φ zum Strahl gestellt, und auf den Spalt des Spektrographen abgebildet. Durch leichtes Justieren gelingt es dann, die Rot- und Violettverschiebung der emittierten Linien gleichzeitig zu erhalten.

[1]) H. Wilsar, Ann. d. Phys. **39**, 1261, 1912.
[2]) L. Vegard, ebenda **41**, 634, 1913.
[3]) J. Stark u. W. Steubing, ebenda **28**, 974, 1909.
[4]) B. Saxen, ebenda **38**, 338, 1913.
[5]) H. Krefft, ebenda **75**, 75, 1924.
[6]) K. Lion, ZS. f. Phys. **83**, 431, 1933.
[7]) H. Rau, Ann. d. Phys. **73**, 270, 1924.

Im Spektrogramm (Fig. 2) zeigt sich dann ein geteiltes Bild mit Dopplerverschiebung nach zwei Seiten, aus dem durch Ausmessung der

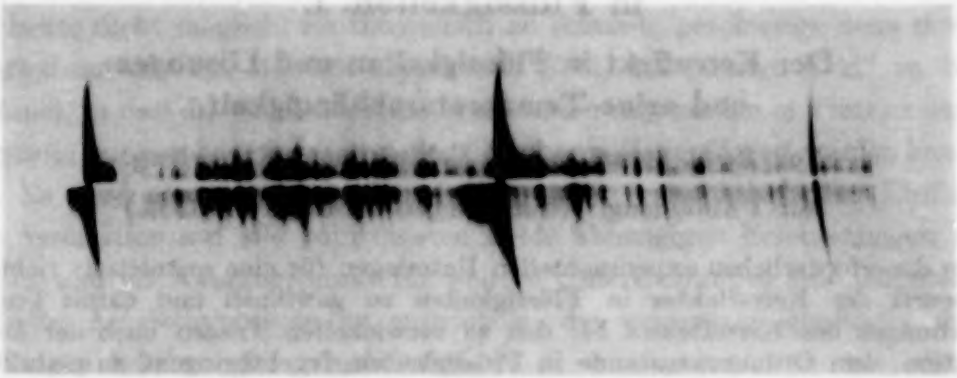


Fig. 2. Doppleraufnahme in Wasserstoff. 130 kV, 7 mA. Belichtungszeit 20 Min. Vergrößerung 3,5 : 1.

beiden Ränder unter Berücksichtigung des Beobachtungswinkels φ die Geschwindigkeit der leuchtenden Teilchen bestimmt werden kann.

Die erzielten Ergebnisse sind in Fig. 3 zusammen mit den von Krefft angegebenen Werten eingezeichnet. Die Werte schließen sich mit befriedigender Genauigkeit an die Krefftsche Kurve an. Es zeigt sich einwandfrei, daß keine obere Grenze des Dopplereffektes auftritt, die Dopplerkurve steigt mit wachsender Spannung bis zu 130 kV. Die Ergebnisse von Krefft lassen sich in dieser Hinsicht vollkommen bestätigen. Auffällig ist jedoch, daß die obere Grenze des Dopplereffektes weit unterhalb der Geschwindigkeit liegt, an der sie auf Grund der angelegten Spannung zu erwarten wäre. Auch die magnetische Ablenkung zeigt, daß zahlreiche Protonen von einer Geschwindigkeit, die nahezu der Entladungsspannung entspricht, vorhanden sind. Jedoch steht auch dies Ergebnis in völligem Einklang mit den bisher von Krefft und Retschinsky[1]) gemachten Beobachtungen und zeigt, daß neutrale Atome in größerer Anzahl von gleicher Geschwindigkeit wie die Protonen, auch bei diesen hohen Spannungen nicht vorhanden sind, oder nicht merklich zum Leuchten angeregt werden.

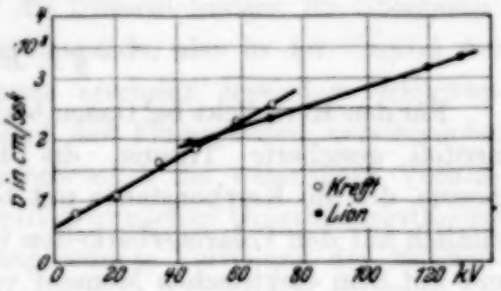


Fig. 3.

[1]) T. Retschinsky, Ann. d. Phys. **50**, 369, 1916.

Elektrischer Kerreffekt und Assoziation in Flüssigkeiten. I.

Der Kerreffekt in Flüssigkeiten und Lösungen und seine Temperaturabhängigkeit.

Von **H. A. Stuart** und **H. Volkmann** in Königsberg.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. April 1933.)

Um die erforderlichen experimentellen Unterlagen für eine quantitativ richtige Theorie des Kerreffektes in Flüssigkeiten zu gewinnen und damit Untersuchungen des Kerreffektes bei den so verwickelten Fragen nach der Assoziation, dem Ordnungszustande in Flüssigkeiten, fruchtbringend zu gestalten, wird die Temperaturabhängigkeit der Kerrkonstanten einiger Flüssigkeiten, C_6H_6, C_7H_{14} und CCl_4 mit einer Absolutmethode gemessen. Ferner wird die molare Kerrkonstante des Nitrobenzols in Lösungen von C_6H_6, C_7H_{14} und CCl_4 als Funktion der Konzentration bestimmt und zwar bei verschiedenen Temperaturen. Diese Beobachtungen sowie die anderer Autoren werden eingehend mit der Langevin-Bornschen Theorie verglichen. Es zeigt sich, daß die in Flüssigkeiten und Lösungen beobachteten Werte 2- bis 5,5mal kleiner als die von der Theorie geforderten sind, und daß mit steigender Temperatur die Abweichungen kleiner werden. Als wesentliche Ursache dieser Abweichungen wird der Ordnungszustand in Flüssigkeiten angesehen.

§ 1. Einleitung.

Für den Kerreffekt bei Gasen besitzen wir eine quantitative und experimentell gesicherte Theorie, die Born-Langevinsche Orientierungstheorie, die die Kerrkonstante mit bestimmten Konstanten des Moleküls, nämlich mit den Polarisierbarkeiten in den drei Hauptachsen des Moleküls und mit dem elektrischen Moment verknüpft. Auf dieser Theorie beruht die von dem einen von uns[1]) entwickelte Kerreffektmethode zur Bestimmung des optischen Polarisationsellipsoids und der Struktur eines Moleküls, die von uns[2]) ständig zu weiteren Strukturuntersuchungen benutzt wird.

Bei Flüssigkeiten versagt diese molekulare Theorie bekanntlich vollständig. Auch sind bis heute alle theoretischen Ansätze zu ihrer Verbesserung vergeblich gewesen. Schon vor längerer Zeit ist von dem einen von uns[3]) darauf hingewiesen und eingehend begründet worden, daß dieses Versagen der Theorie

---

[1]) H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **55**, 13, 1929; **59**, 13, 1930; **63**, 553, 1930.

[2]) H. A. Stuart u. H. Volkmann, ZS. f. phys. Chem. (B) **17**, 429, 1932; ZS. f. Phys. **80**, 107, 1933; ferner die im Erscheinen begriffenen Arbeiten in den Ann. d. Phys. und Naturwissensch.

[3]) H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **63**, 533, 1930; Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **10**, 159, 1931.

mit der Assoziation, d. h. mit dem Ordnungszustande, wie wir ihn schon in einer dipollosen Flüssigkeit anzunehmen haben, zusammenhängen müsse. Über die Assoziation im einzelnen wissen wir nur sehr wenig; auch ist es bis heute nicht möglich, sie theoretisch zu erfassen, geschweige denn ihren Einfluß auf das am Molekül angreifende Feld, das „innere Feld" zu berechnen, so daß das so interessante Problem der Assoziation in Flüssigkeiten vorläufig nur von der experimentellen Seite her weiter gefördert werden kann.

Es wird also zunächst einmal nötig sein, systematisch den Einfluß der Assoziation auf alle vom inneren Felde abhängigen Erscheinungen zu klären und als Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen eine möglichst einfache Arbeitshypothese zu entwickeln, die wenigstens qualitativ den bisherigen Erfahrungen gerecht wird.

Bei solchen Untersuchungen sind zwei Wege möglich. Einmal die bei Bestimmungen des elektrischen Momentes so bewährte Methode der verdünnten Lösungen. Mit dieser läßt sich aber nur die sogenannte Dipolassoziation und nicht der durch den Induktions- und Dispersionseffekt bewirkte Ordnungszustand der Moleküle vermeiden, der besonders diejenigen Erscheinungen beeinflußt, die, wie Kerreffekt und Depolarisationsgrad, nicht vom Mittelwert, sondern von der Anisotropie des inneren Feldes abhängen. Einen zweiten Weg geben die Untersuchungen im Übergangsgebiet vom flüssigen zum gasförmigen Zustande, also in der Gegend der kritischen Temperatur. Diese Methode erscheint besonders erfolgversprechend, da hier der Ordnungszustand der Flüssigkeiten verschwindet und hiermit wenigstens eine und wahrscheinlich die wesentliche Voraussetzung für die Gültigkeit der Langevin-Bornschen Orientierungstheorie des Kerreffektes, nämlich die völlig ungeordnete Verteilung der Molekülachsen, erfüllt sein dürfte. Hier wird man also zunächst die Theorien zu prüfen haben.

Solche Untersuchungen im Übergangsgebiet flüssig—gasförmig müßten die Molekularrefraktion, die Molekularpolarisation, insbesondere die Orientierungspolarisation, den Kerreffekt und den Depolarisationsgrad bei der molekularen Lichtzerstreuung umfassen. Wir beschränken uns vorläufig auf die Untersuchung des Kerreffektes, der wie der Depolarisationsgrad gegen jede Art von Assoziation besonders empfindlich ist, und der gegenüber dem Depolarisationsgrad vor allem den Vorteil besitzt, daß er theoretisch einfacher zu handhaben ist, der also für das vorliegende Problem als besonders geeignet erscheint.

In der vorliegenden ersten Arbeit A I werden Messungen an Flüssigkeiten und Lösungen und zwar bei verschiedenen Temperaturen mitgeteilt

und sowohl die absoluten Kerrkonstanten wie die relative Temperaturabhängigkeit mit der Theorie verglichen. Ein solcher Vergleich ist heute schon sehr weitgehend möglich, da wir im Laufe der Zeit die Kerrkonstanten der wichtigsten organischen Dämpfe bestimmt haben.

Diese Messungen sollen auch zur Klärung der Frage dienen, ob es möglich ist, aus Messungen an Flüssigkeiten oder verdünnten Lösungen das optische Polarisationsellipsoid eines Moleküls und somit seine Struktur zu berechnen. Es wäre ja sehr erfreulich, wenn bei der Bestimmung von Molekülstrukturen mit Hilfe der Kerreffektmethode es gelänge, die recht schwierigen Messungen an Gasen bei hohen Temperaturen zu vermeiden.

Die zweite direkt sich anschließende Arbeit A II ist eine kritische Sichtung des bisherigen Erfahrungsmaterials über den Ordnungszustand in Flüssigkeiten und seinen Einfluß auf Molekularrefraktion, Molekularpolarisation, Depolarisationsgrad und Kerreffekt. Aus der Diskussion dieses Materials ergeben sich dann die Richtlinien, unter denen die schon vor einiger Zeit in Angriff genommenen Untersuchungen des Kerreffektes im Übergangsgebiet flüssig—gasförmig durchgeführt werden müssen.

§ 2. Meßmethodik.

a) Prinzip der Messungen. Für die Messungen des elektrooptischen Kerreffektes an Flüssigkeiten kommt entweder die relative Methode von Des Coudres oder eine Absolutmethode in Frage. Da uns ein geeichtes Hochspannungsvoltmeter sowie ein ausgezeichneter optischer Kompensator von Brace zur Verfügung standen, haben wir die letztere Methode vorgezogen.

Die durch das Feld hervorgerufene Doppelbrechung wurde mit Hilfe des Braceschen Halbschattenkompensators mit veränderlicher Empfindlichkeit nach Szivessy[1]) gemessen. Dieser Kompensator kann wie jeder andere sowohl zur Messung einer mit Wechselspannung wie auch einer mit Gleichspannung erzeugten Doppelbrechung benutzt werden[2]), so lange man dafür sorgt, daß die momentanen Gangunterschiede, deren Maximum bei sinusförmiger Wechselspannung das Zweifache des mittleren Gangunterschiedes beträgt, immer kleiner bleiben als der Gangunterschied der Kompensatorplatte. Wir haben im übrigen durch besondere Versuche

[1]) G. Szivessy, ZS. f. Phys. **6**, 311, 1921.

[2]) Vgl. etwa die Bemerkung von G. Szivessy in den Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 1501, 1930 im Referat der Arbeit von Dillon, und ferner A. Cotton u. H. Mutton, Ann. de phys. **20**, 200, 1910; Journ. de phys. **1**, 26, 1911.

festgestellt, daß bei hochisolierenden Flüssigkeiten und Dämpfen die mit Wechsel- und Gleichspannung beobachteten Kerrkonstanten gleich waren.

Für den Braceschen Kompensator gilt bekanntlich die Beziehung

$$\Delta\lambda = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{1}{\sin 2\beta} \cdot \sin\varphi\,(\sin 2\alpha' - \sin 2\alpha), \tag{1}$$

wo $\Delta\lambda$ die gesuchte Verzögerung in Wellenlängen, φ die Verzögerung der Kompensatorplatte, α' und α die Azimute der einen Hauptschwingungsrichtung der Kompensatorplatte mit und ohne Feld, β das Azimut des elektrischen Feldes, alles auf die Schwingungsrichtung des Analysators als Nullage bezogen, bedeutet. Die gesuchte Kerrkonstante B folgt dann aus der bekannten Beziehung

$$\Delta\lambda = B \cdot l \cdot E^2, \tag{2}$$

wo l die Länge des Kondensators in Zentimeter und E die elektrische Feldstärke in elektrostatischen Einheiten bedeutet. Für die theoretische Diskussion benutzt man besser die etwas anders definierte Kerrkonstante K, die von der Wellenlänge nur ganz wenig abhängt und die mit B durch die Beziehung

$$K = \frac{B \cdot \lambda}{n} \tag{3}$$

verknüpft ist; λ die Wellenlänge im Vakuum, n der Brechungsindex im feldfreien Medium.

Bekanntlich können bei Messungen mit Gleichspannung bzw. bei solchen mit Wechselspannung von nicht genügend hoher Periodenzahl erhebliche Fehler infolge von Feldverzerrungen auftreten. Das bekannteste Beispiel ist Nitrobenzol, bei dem die einwandfreie Messung der Kerrkonstanten der Flüssigkeit erst in neuerer Zeit Möller[1]) und Hehlgans[2]) gelungen ist. Die Feldverzerrungen rühren von Verunreinigungen durch Elektrolyte, vor allem wohl durch Säuren her, die sich durch eine erhöhte Leitfähigkeit bemerkbar machen[3]). Sinkt jedoch das Leitvermögen unter die Größenordnung 10^{-10} $\mathrm{Ohm^{-1}\,cm^{-1}}$, so wird das Feld praktisch homogen und man erhält auch mit Gleichspannung denselben Wert wie mit einer hochfrequenten Wechselspannung[4]). Da wir nur hochisolierende Stoffe und Lösungen mit einem viel geringeren Leitvermögen, nämlich $\varkappa \sim 10^{-12}$ bis 10^{-15} $\mathrm{Ohm^{-1}\,cm^{-1}}$ untersuchten, konnte also unbedenklich mit Gleich- oder Wechselspannung von 50 Perioden gemessen werden.

---

[1]) R. Möller, Phys. ZS. **32**, 697, 1931.
[2]) F. Hehlgans, Phys. ZS. **33**, 378, 1932.
[3]) Vgl. R. Möller, l. c.
[4]) F. Hehlgans, Phys. ZS. **32**, 718, 803, 951, 971, 1931.

Es sei an dieser Stelle ausdrücklich bemerkt, daß man von Fehlern infolge Feldverzerrung nicht frei wird, wenn man nach dem Verfahren von Des Coudres den Gangunterschied in der Meßzelle mit Hilfe einer zweiten Zelle mit veränderlichem Plattenabstand oder mit Hilfe einer Drehzelle, wie sie von Lyon[1]) und Briegleb[2]) benutzt worden ist, kompensiert, da die Feldverzerrung in der Meßzelle von Substanz zu Substanz ganz verschieden sein kann[3]). Um sichere Werte in Flüssigkeiten zu erhalten, muß man immer mit so hochfrequenten Wechselfeldern arbeiten, daß Raumladungen nicht mehr auftreten können. Die Messung kann dann sowohl mit Hilfe einer zweiten Zelle wie auch mittels eines optischen Kompensators erfolgen.

b) Versuchsanordnung. Der optische Teil der Versuchsanordnung war derselbe wie bei unseren Dampfmessungen[4]).

Der Flüssigkeitskondensator bestand aus zwei vergoldeten plangeschliffenen Messingplatten von 20,4 cm Länge und 25 mm Höhe in einem Abstand von ungefähr 5,5 mm, die durch Porzellanisolatoren in ihrer Lage festgehalten wurden. Der Plattenabstand konnte mittels geeichter Meßkonusse sehr genau bestimmt werden. Über nähere Einzelheiten dieser Eichung sowie der Justierung der ganzen Apparatur vgl. unsere gleichzeitig an anderer Stelle veröffentlichte Arbeit[5]). Der Kondensator selbst befand sich in einem Glasrohr mit plangeschliffenen Enden, auf die mittels Rollermasse vergoldete Messingkappen aufgekittet waren, in die ihrerseits spannungsfreie Glasplatten aus dem Flintglas SF 4 der Firma Schott & Gen., Jena eingelassen waren. Der Kondensator wurde durch flache Federn in seiner Lage im Glasrohr festgehalten. Die Zimmertemperatur konnte genügend konstant gehalten werden, so daß auf ein besonderes Temperaturbad bei den Messungen bei Zimmertemperatur verzichtet werden konnte.

Bei den Messungen der Temperaturabhängigkeit mußte jede Kittstelle vermieden werden. Deshalb wurde derselbe Kondensator in ein Schliffrohr mit aufgeschmolzenen präzisionsgekühlten Endplatten[6]) eingesetzt (siehe Fig. 1). Seitlich waren zwei Röhrchen für die elektrischen Zuführungen

[1]) N. Lyon, Ann. d. Phys. **46**, 762, 1915.

[2]) G. Briegleb, ZS. f. phys. Chem. (B) **14**, 97, 1931.

[3]) Man kann also nicht, wie Briegleb (l. c.) meint, diesen Fehler dadurch vermeiden, daß man den Abstand der Kondensatorplatten in beiden Zellen möglichst gleich wählt.

[4]) H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **59**, 13, 1933.

[5]) H. A. Stuart u. H. Volkmann, erscheint demnächst in Ann. d. Phys.

[6]) Näheres über diese Endrohre, die von der Firma Schott & Gen. hergestellt wurden, findet sich in der oben genannten Arbeit in den Ann. d. Phys.

und zum Einfüllen der Substanz angeschmolzen. Die Schliffe waren nicht gefettet und lediglich außen mit Cohesankitt abgedichtet, um jede Diffusion der Flüssigkeit durch den Schliff zu verhüten. So kam die Flüssigkeit nur mit dem Glas und mit vergoldeten Metallteilen in Berührung. Der ganze Apparat lag in einem elektrischen Ofen von 1 m Länge. Die Tem-

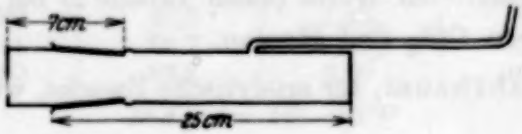


Fig. 1.

peratur, die sich längere Zeit auf $^1/_2{}^0$ konstant halten ließ, wurde nur außerhalb des Glasapparats gemessen, was nach unseren Kontrollversuchen völlig ausreichte.

Unbedingt nötig ist die völlige Staubfreiheit der Flüssigkeiten und der Kerrzelle. Aus diesem Grunde wurden alle Substanzen mehrmals durch ein Schottsches Glasfilter gepreßt und dann der Apparat mit der so entstaubten Flüssigkeit so lange ausgespült, bis er vollkommen staubfrei war.

Zur Erzeugung der Gleichspannung diente eine Starkstrominfluenzmaschine von Wehrsen mit Motorantrieb. Der eine Pol der Maschine war dauernd geerdet und mit der einen Kondensatorplatte direkt verbunden, der andere, über einen hohen Widerstand an die zweite Platte angeschlossen. Zur Vermeidung von Schwankungen waren mehrere große Leidener Flaschen parallelgeschaltet. Die Spannung wurde mittels eines Systems von Spitzen gegen eine Platte einreguliert. Bei den Messungen mit Wechselspannung wurde 50periodiger Wechselstrom hochtransformiert. Die am Kondensator liegende Spannung wurde mittels eines von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten elektrostatischen Voltmeters für Gleich- und Wechselstrom von Hartmann & Braun mit einem Meßbereich von 5 bis 20000 Volt gemessen.

Die absolute Genauigkeit der Kerreffektmessungen wird im allgemeinen überschätzt. Sie beträgt, wie wir an anderer Stelle ausführen[1]), etwa 5%. Die relative Genauigkeit ist natürlich viel größer, etwa 1%.

§ 3. Ergebnisse der Messungen.

Untersucht wurden Benzol, Heptan und Tetrachlorkohlenstoff, sowie Lösungen von Nitrobenzol in diesen Flüssigkeiten. Nitrobenzol ist deshalb

[1]) Vgl. unsere in den Ann. d. Phys. erscheinende Arbeit über die experimentelle Untersuchung des Kerreffektes an Gasen bei höheren Temperaturen.

besonders geeignet, da seine Kerrkonstante im Vergleich zu diesen Lösungsmitteln so viel größer ist, daß noch ganz verdünnte Lösungen mit der oben angegebenen Genauigkeit untersucht werden konnten. Dies ist natürlich notwendig, wenn man den Einfluß der Nitrobenzolmoleküle untereinander ausschalten will. Daß dies bei unseren Messungen der Fall ist, zeigt die Konstanz der beobachteten Werte (siehe Tabelle 2) bei den verschiedenen Konzentrationen von CCl_4 und Heptan.

Benzol von Kahlbaum, für analytische Zwecke, wurde über Natrium getrocknet.

Tetrachlorkohlenstoff, ebenfalls von Kahlbaum als Präparat für analytische Zwecke bezogen, wurde über $CaCl_2$ getrocknet und destilliert. Da CCl_4 nach diesem Trocknen noch ein ziemlich großes Leitvermögen besaß, wurde es außerdem mehrere Tage einer elektrolytischen Reinigung unterzogen.

Heptan von Schuchardt wurde mit einer mehrfach erneuerten Mischung aus Schwefelsäuremonohydrat und konzentrierter Schwefelsäure, ferner mit H_2O, KOH und nochmals H_2O geschüttelt, mehrere Wochen über $CaCl_2$ getrocknet und im Vakuum abdestilliert.

Nitrobenzol wurde nach dem von Hehlgans[1]) angegebenen Verfahren wie folgt gereinigt. Reinstes Nitrobenzol von Kahlbaum wurde fraktioniert umkristallisiert, mit $CaCl_2$ getrocknet, mehrere Stunden mit ausgeglühtem Aluminiumoxyd auf 60° erwärmt, abdestilliert und einer elektrolytischen Reinigung unterworfen. Der spezifische Widerstand des so gereinigten Nitrobenzols betrug nur noch einige 10^9 Ohm cm.

Sämtliche Substanzen und Lösungen besaßen ein außerordentlich gutes Isolationsvermögen. So waren die spezifischen Widerstände von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff von der Größenordnung 10^{13} Ohm cm, die des Heptan von der Größenordnung 10^{15} Ohm cm. Bei unseren Lösungen schwankte der spezifische Widerstand (gemessen durch die Entladungszeit eines Elektrometers zwischen 10^{12} und 10^{13} Ohm cm).

Tabelle 1.

Stoff	$B \cdot 10^9$	$K \cdot 10^{12}$	$MK \cdot 10^{13}$
Benzol	40,3	1,465	8,71
Heptan	6,60	0,256	2,87
Tetrachlorkohlenstoff . . .	8,42	0,314	2,1

[1]) F. Hehlgans, ZS. f. techn. Phys. **10**, 634, 1929.

Tabelle 2.

Konzentration in Molenbrüchen c_2	ϵ_{12}	$B_{12} \cdot 10^9$	$K_{12} \cdot 10^{12}$	$MK_{12} \cdot 10^{12}$	$MK_2 \cdot 10^{12}$
		Nitrobenzol in Benzol			
Benzol	2,29	40,3	$1{,}46_5$	8,71	
0,004 95	2,41	66,7	$2{,}42_5$	13,7	101
0,008 18	2,50	88,2	3,20	17,4	106
		$MK_{2\infty} = 101 \cdot 10^{-12}$			
		Nitrobenzol in Heptan			
Heptan	1,95	6,60	2,56	2,87	
0,000 828	1,96	9,52	0,370	4,10	150
0,001 585	1,97	12,20	0,475	5,23	149
0,005 25	2,01	$25{,}7_5$	$1{,}00_5$	10,90	153
0,011 77	2,08	$49{,}3_5$	$1{,}92_5$	20,30	148
		$MK_{2\infty} = 150 \cdot 10^{-12}$			
		Nitrobenzol in Tetrachlorkohlenstoff			
CCl_4	2,25	8,42	0,314	2,1	
0,000 774	2,26	11,9	0,444	2,95	109
0,001 508	2,29	15,6	0,582	$3{,}79_5$	112,5
0,004 47	2,36	30,4	1,133	7,17	113,5
0,009 14	2,48	54,7	2,04	12,23	111
		$MK_{2\infty} = 111 \cdot 10^{-12}$			

Wir stellen zunächst in Tabelle 1 und 2 die Kerrkonstanten der reinen Flüssigkeiten und der Lösungen von Nitrobenzol in diesen Flüssigkeiten zusammen, alles bezogen auf 546 mμ und 20^0.

Der Index 12 in Tabelle 2 bezieht sich immer auf die Lösung, der Index 2 bezieht sich immer auf das Nitrobenzol. MK_{12} und MK_2 bedeuten die molaren Kerrkonstanten der Lösung bzw. des Nitrobenzols (vgl. die Definition in § 4). Da es sich hier um sehr geringe Konzentrationen von einem Molprozent und weniger handelt, konnten bei der Berechnung von MK_2 für die Dichte und den Brechungsindex der Lösung die Werte des reinen Lösungsmittels eingesetzt werden. Die Dielektrizitätskonstante der Mischung dagegen, die sich wegen der großen Molekularpolarisation des Nitrobenzols schon bei diesen Konzentrationen merklich ändert, wurde nach der einfachen Mischungsregel berechnet. Durch Extrapolation der MK_2-Werte ergibt sich die molare Kerrkonstante für unendliche Verdünnung $MK_{2\infty}$.

In Tabelle 3 findet sich die Temperaturabhängigkeit der Kerrkonstanten von Benzol, Heptan und Tetrachlorkohlenstoff. In der dritten Spalte stehen die Werte für die relative Temperaturabhängigkeit, wie sie nach der Lange-

vinschen Theorie, vgl. § 4, Gleichung (4), zu erwarten wären. In der nächsten Spalte sind die prozentualen Abweichungen von den so berechneten Werten und schließlich in der letzten Spalte die molaren Kerrkonstanten angegeben.

Die zur Berechnung von MK_{12} und MK_2 nötigen Daten für den Brechungsindex und die Dichte sind von uns selbst gemessen bzw. ebenso wie die Dielektrizitätskonstanten dem Tabellenwerk von Landolt-Börnstein entnommen. Die Dielektrizitätskonstante des Heptans ist der Arbeit von Briegleb entnommen, dessen Heptan praktisch denselben Brechungsindex wie unseres hatte.

Tabelle 3.

Temperatur °C	$B \cdot 10^9$ beobachtet	$B \cdot 10^9$ berechnet	Abweichung %	$K \cdot 10^{12}$ beobachtet	$MK \cdot 10^{13}$
		Benzol			
15,5	40,7	40,7		1,465	8,71
39	38,9	35,4	9,9	1,42	8,92
71,7	35,4	29,1	21,7	1,305	8,80
		Heptan			
15,3	6,64	6,64		0,259	2,87
19,1	6,58	6,46	1,85	0,256	2,86
53,4	6,32	5,33	18,5	0,250	2,98
69,2	6,06	4,92	23,1	0,240	2,97
		Tetrachlorkohlenstoff			
18,82	8,42	8,42		0,314	2,1
66,43	7,6	6,27	21,2	0,29	2,16

Schließlich stehen in Tabelle 4 die Kerrkonstanten der Lösungen von Nitrobenzol in Heptan und Tetrachlorkohlenstoff bei verschiedenen Temperaturen. In der letzten Spalte stehen wieder die Zahlen für die relative Temperaturabhängigkeit von MK_2, wie sie nach der Langevin-Bornschen Theorie zu erwarten wären. $MK_2 \sim 1/T^2$ (vgl. § 4).

Tabelle 4.

Temperatur	$B_{12} \cdot 10^9$	$K_{12} \cdot 10^{12}$	$MK_{12} \cdot 10^{13}$	$MK_{2\text{beob.}} \cdot 10^{12}$	$MK_{2\text{ber.}} \cdot 10^{12}$
			Nitrobenzol in Heptan. $c_2 = 0{,}00915$		
20,1	39,7	1,55	16,4	148	148
71,25	26,8	1,06	12,55	105	106,2
			Nitrobenzol in Tetrachlorkohlenstoff. $c_2 = 0{,}0079$		
17,35	48,8	$1{,}82_4$	11,15	114,7	114,7
64,8	35,8	$1{,}36_4$	9,44	93,0	84,7

§ 4. Vergleich mit der Langevin-Bornschen Orientierungstheorie.

Wir vergleichen zunächst einmal, soweit Beobachtungen der Kerrkonstanten am Dampfe vorliegen, die aus diesen mittels der Langevin-Bornschen Orientierungstheorie für die Flüssigkeit berechneten Kerrkonstanten mit den direkt beobachteten. Nach der Orientierungstheorie sollte die Kerrkonstante der Flüssigkeit durch folgenden Ausdruck gegeben sein:

$$K_{\text{fl.}} = \frac{(n^2+2)^2}{3\cdot n^2}\cdot\left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2 \pi\cdot N_{\text{ccm}}\cdot(\Theta_1+\Theta_2). \tag{4}$$

Dabei sind Θ_1 und Θ_2 Abkürzungen für folgende Ausdrücke

$$\Theta_1 = \frac{1}{45\cdot kT}[(a_1-a_2)(b_1-b_2)+(a_2-a_3)(b_2-b_3)+(a_3-a_1)(b_3-b_1)],$$

$$\Theta_2 = \frac{1}{45k^2T^2}[(\mu_1^2-\mu_2^2)(b_1-b_2)+(\mu_2^2-\mu_3^2)(b_2-b_3)+(\mu_3^2-\mu_1^2)(b_3-b_1)].$$

Die a_1, a_2, a_3 bzw. b_1, b_2, b_3 sind die elektrostatischen bzw. die optischen Polarisierbarkeiten in Richtung der drei Hauptachsen des Moleküls und die μ_1, μ_2, μ_3 die Komponenten des festen elektrischen Momentes in diesen Richtungen, T die absolute Temperatur und k die Boltzmannsche Kontante. Aus (4) ergibt sich folgende, die Kerrkonstante der Flüssigkeit und des Dampfes bei 760 mm verknüpfende Beziehung

$$K_{\text{fl.}} = K_{\text{Gas}}\cdot 297\cdot\frac{\varrho}{M}\cdot\left(\frac{n^2+2)}{n}\right)^2\cdot(\varepsilon+2)^2. \tag{5}$$

Dabei bedeutet M das Molekulargewicht und ϱ die Dichte. Alles bezogen auf 20^0. Die Gleichung (4) können wir auch so schreiben

$$K_{\text{fl.}}\left(\frac{n}{n^2+2}\right)^2\cdot\frac{1}{(\varepsilon+2)^2}\cdot\frac{M}{\varrho} = N_L\cdot\frac{\pi}{27}(\Theta_1+\Theta_2) = MK. \tag{6}$$

Die so definierte Größe MK bezeichnen wir im Anschluß an Briegleb[1]) als die „molare Kerrkonstante", die sich bei der Diskussion der Beobachtungen an Lösungen als besonders geeignet erweist. Da sie nur noch von der Anisotropie der Polarisierbarkeit und dem elektrischen Moment, also nur noch von für das Molekül charakteristischen Konstanten abhängt, sollte sie bei gleicher Temperatur von der Dichte, d. h. dem Aggregatzustand unabhängig sein.

---

[1]) G. Briegleb, ZS. f. phys. Chem. (B) **14**, 97, 1931.

Die Kerrkonstante K_{12} einer binären Mischung berechnet sich in Erweiterung der Formel (4) zu

$$K_{12} = \frac{(n_{12}^2+2)^2}{3\,n_{12}^2}\cdot\left(\frac{\varepsilon_{12}+2}{3}\right)^2 \pi\,[N_1\cdot(\Theta_{11}+\Theta_{12})+N_2(\Theta_{21}+\Theta_{22})]. \quad (7)$$

N_1 und N_2 bedeuten dabei die Zahl der Moleküle der beiden Komponenten pro Kubikzentimeter, Θ_{11} bedeutet Θ_1 für die Komponente 1, usw.; die Indizes 12 beziehen sich auf die Mischung, die 1 und 2 auf die einzelnen Komponenten. Führen wir statt N_1 und N_2 die Konzentrationen in Molenbrüchen c_1 und c_2 ein, also $N_1 = c_1\cdot(N_1+N_2)$ ..., so erhält man durch Umformung folgende Mischungsformel für die molare Kerrkonstante

$$MK_{12} = K_{12}\cdot\left(\frac{n_{12}}{n_{12}^2+2}\right)^2\cdot\left(\frac{1}{\varepsilon_{12}+2}\right)^2\cdot\frac{M_1c_1+M_2c_2}{\varrho_{12}}$$

$$= K_1\cdot\left(\frac{n_1}{n_1^2+2}\right)^2\cdot\left(\frac{1}{\varepsilon_1+2}\right)^2\cdot\frac{M_1}{\varrho_1}c_1 + K_2\left(\frac{n_2}{n_2^2+2}\right)^2\cdot\left(\frac{1}{\varepsilon_2+2}\right)^2\cdot\frac{M_2}{\varrho_2}\cdot c_2 \quad (8)$$

oder, wenn MK_1 und MK_2 die molaren Kerrkonstanten der Komponenten sind, also

$$MK_1 = K_1\left(\frac{n_1}{n_1^2+2}\right)^2\cdot\left(\frac{1}{\varepsilon_1+2}\right)^2\cdot\frac{M_1}{\varrho_1}.$$

einfach

$$MK_{12} = MK_1\cdot c_1 + MK_2\cdot c_2. \quad (9)$$

Bestimmt man also mittels (8) die MK_2 der einen Komponente für verschiedene Konzentrationen und extrapoliert auf unendliche Verdünnung, so erhält man die MK_2 für unendliche Verdünnung, also $MK_{2\infty}$. Aus MK_2 läßt sich K_2 für den Dampf, bezogen etwa auf 760 mm und 20°, berechnen, indem wir einfach $M/\varrho = 2{,}4\cdot10^4$ und $n^2 = \varepsilon = 1$ setzen, was meist hinreichend genau ist. Es ergibt sich dann

$$K_2 = 3{,}37\cdot10^{-3}\cdot MK_{2\infty}.$$

In Tabelle 5 stehen die Daten[1]) für dipollose Stoffe, sowie für solche Dipolstoffe, die wegen ihres kleinen oder abgeschirmten Momentes praktisch keine Dipolassoziation zeigen, bei denen also die Molekularpolarisation der Flüssigkeit praktisch gleich der des Dampfes ist.

---

[1]) Die Kerrkonstanten der Flüssigkeiten sind dem Tabellenwerk von Landolt-Börnstein bzw. unseren eigenen Messungen entnommen.

Tabelle 5.

Substanz	$K_{fl.} \cdot 10^{12}$ 546 mμ u. 20° beob.	ber.	$\frac{K_{fl.\,ber.}}{K_{fl.\,beob.}}$	$\mu \cdot 10^{18}$	ε	$\left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2$
Schwefelkohlenstoff . .	12,1	23,7	1,96	0	2,63	2,4
Heptan	0,256	1,41	5,5	0	1,95	1,73
Tetrachlorkohlenstoff .	0,314	< 0,16	< 0,506	0	2,25	2
Benzol	1,465	4,62	3,15	0	2,29	2,04
p-Xylol	2,98	6,65	2,23	0	2,27	2,01
m-Xylol	3,10	8,38	2,7	0,34	2,38	2,13
o-Xylol	5,48	12,0	2,18	0,44	2,57	2,32
Toluol	3,04	7,85	2,58	0,34	2,38	2,13
Äthyläther	− 2,66	− 6,35	2,39	1,15	4,37	4,51

Die zur Berechnung [Gleichung (4) und (5)] der Kerrkonstanten nötigen Werte am Dampfe sind unseren eigenen Messungen am Dampfe[1]) entnommen und auf 20° umgerechnet, was ohne weiteres möglich ist, da wir sowohl das Anisotropieglied Θ_1 wie das Dipolglied Θ_2 einzeln bestimmt haben. Der Vergleich zwischen den beobachteten und berechneten Kerrkonstanten zeigt, daß mit Ausnahme des optisch kugelsymmetrischen Tetrachlorkohlenstoffs[2]) (s. die folgende Arbeit § 5), die beobachteten Kerrkonstanten durchweg kleiner und zwar 2- bis 5,5mal kleiner als die beobachteten sind. Die Abweichungen sind meistens von der Größenordnung des Faktors $\left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2$, der das im Mittel am Molekül angreifende Feld, das innere Feld $F = E\left(1+\frac{4\pi\varkappa}{3}\right)^{3}) = E\left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)$ bestimmt. Dieser Faktor ist streng richtig, wenn die Moleküle hinsichtlich ihrer Lage und ihrer Achsen völlig ungeordnet verteilt sind, und wenn die Abstände der Moleküle so groß sind, daß das Feld am Orte eines Moleküls noch als homogen angesehen werden kann. Wir werden in der anschließenden Arbeit II zeigen, daß der Mittelwert von F gegen Abweichungen von diesen Voraussetzungen, wie sie durch die dichte Packung und den Ordnungszustand in Flüssigkeiten bedingt sind, sehr unempfindlich ist, daß aber die Anisotropie dieses Feldes, die die Größe der Kerrkonstanten erheblich beeinflußt, sehr stark von der Wechselwirkung und damit vom Ordnungszustande der Moleküle abhängt. Es liegt also nahe, diese Abweichungen mit dem Ordnungszustand in Flüssigkeiten in Zusammenhang zu bringen (vgl. A II). Doch ist es vor-

[1]) H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **63**, 533, 1930; H. A. Stuart u. H. Volkmann, ebenda **80**, 107, 1933.

[2]) Bei kugelsymmetrischen oder beinahe kugelsymmetrischen Molekülen führt die Wechselwirkung mit den Nachbarmolekülen notwendig zu einer Vergrößerung der Kerrkonstanten (vgl. A II, § 5).

[3]) $\varkappa$ die elektrische Suszeptibilität.

läufig nicht möglich, irgendeinen eindeutigen Zusammenhang mit denjenigen Faktoren, die für den Ordnungszustand bestimmend sein dürften, also z. B. mit der geometrischen Form der Moleküle oder ihrer Polarisierbarkeit bzw. deren Anisotropie zu erkennen. Dazu müssen weitere Messungen, besonders an höheren normalen Kohlenwasserstoffen im flüssigen und gasförmigen Zustande abgewartet werden.

Aus den großen Unterschieden zwischen den beobachteten und berechneten Werten erkennt man, daß es völlig ausgeschlossen ist, aus der Kerrkonstanten einer Flüssigkeit die einzelnen Polarisierbarkeiten des Moleküls, d. h. sein optisches Polarisationsellipsoid zu bestimmen. Nur durch einen Vergleich mehrerer Substanzen untereinander wird man manchmal auf die ungefähre Größe der optischen Anisotropie schließen können. Man sieht nämlich an dem Beispiel des Benzols und seiner Derivate, Toluol, p-, m- und o-Xylol, daß innerhalb einer Reihe ähnlicher Moleküle die relativen Kerrkonstanten der Flüssigkeit ungefähr denselben Verlauf zeigen können wie die des Dampfes. Man wird also in geeigneten Fällen auch aus Messungen an Flüssigkeiten und Lösungen, wenn bei der Vergleichssubstanz auch Beobachtungen am Dampfe vorliegen, die optische Anisotropie abschätzen können. Zu quantitativen Bestimmungen werden dagegen immer Messungen am Dampfe nötig sein.

Tabelle 6.

Stoff	$K_{fl.} \cdot 10^{12}$ für 20° u. 546 mμ		$\frac{K_{fl.\,ber.}}{B_{fl.\,beob.}}$	$\mu \cdot 10^{18}$
	beob. [1])	ber.		
Äthylalkohol	$< \pm 2{,}68$	$< \pm 32{,}0$	(12)	1,69
Aceton	73,5	1030	14	2,72
Methyläthylketon	60,0	334	5,58	2,72
Chloroform	$-11{,}6$	-23	1,98	1,05
Chlorbenzol	40,7	390	9,6	1,6
Brombenzol	40,5	208	5,13	1,5
Nitrobenzol	13 155 [2])	25 800	19,7	3,92
Pyridin	83	440	5,3	2,2

In Tabelle 6 stellen wir die bei typischen Dipolflüssigkeiten beobachteten[1]) und die nach der Langevin-Bornschen Orientierungstheorie berechneten[3]) Kerrkonstanten zusammen. Hier sind die Abweichungen viel größer, was sich qualitativ ohne weiteres durch die Dipolassoziation erklären läßt, die meist zu einem im Mittel stark verkleinerten Moment führt.

[1]) Nach dem Tabellenwerk von Landolt-Börnstein.
[2]) Gemessen von R. Möller, Phys. ZS. **32**, 714, 1931.
[3]) Nach unseren Messungen an Dämpfen.

Aus unseren Messungen der Temperaturabhängigkeit an dipollosen Stoffen, siehe Tabelle 3, sowie aus den von Bergholm[1]), Lyon und Wolfram[2]) an Schwefelkohlenstoff durchgeführten Beobachtungen ergibt sich, daß die Kerrkonstanten mit wachsender Temperatur viel weniger abnehmen als es nach der Orientierungstheorie der Fall sein müßte. Das bedeutet aber, daß mit steigender Temperatur die Kerrkonstante der Flüssigkeit sich dem von der Langevin-Bornschen Theorie geforderten Werte nähert. So verringert sich z. B. bei Benzol in einem Bereich von 50° das Verhältnis $K_{ber.}/B_{beob.}$ von 3,15 auf 2,6. Es erscheint durchaus möglich, daß schon unterhalb der kritischen Temperatur (bei Benzol $T_k = 288°$), wenn wirklich völlige Isotropie der Molekülachsen vorliegt, dieses Verhältnis gegen Eins geht, die Kerrkonstante also den theoretischen Wert erreicht, d. h. normal wird.

Wir wollen nun das Verhalten der Kerrkonstanten von Lösungen betrachten. Zu diesem Zweck stellen wir in Tabelle 7 für eine Reihe von Stoffen die molaren Kerrkonstanten, wie sie aus Messungen an der reinen Flüssigkeit bzw. in verschiedenen Lösungsmitteln teils von Briegleb[3]), teils von uns gefunden worden sind, zusammen und vergleichen sie mit den aus unseren Messungen am Dampfe[4]) bestimmten molaren Kerrkonstanten[5]), alles bezogen auf 20° und 546 mμ.

Tabelle 7.

Molare Kerrkonstanten $MK \cdot 10^{12}$ bei 20° und 546 mμ.

Stoff	Dampf beobachtet	Reine Flüssigkeit beobachtet	Beobachtet in Lösungen von		
			Benzol	Heptan	Tetrachlorkohlenstoff
Benzol	2,86	$0{,}88_2$	—	1,3	0,9
Schwefelkohlenstoff	7,9	$4{,}0_2$	5,5	5,0	4,5
p-Xylol	5,6	2,5	—	2,6	—
Toluol	$5{,}5_5$	2,16	2,23	1,9	—
Chlorbenzol	31,8	3,32	19,6	—	—
Nitrobenzol	222	11,3	101	150	111
Chloroform	— 4,35	— 2,06	—	— 4,2	— 3,9
Äthyläther	— 1,9	— 0,8	—	— 1,49	— 0,6
Aceton	16,5	1,17	8,5	11	15,5

[1]) C. Bergholm, Ann. d. Phys. **65**, 128, 1921.
[2]) N. Lyon u. F. Wolfram, ebenda **63**, 739, 1920.
[3]) G. Briegleb, ZS. f. phys. Chem. (B) **14**, 97, 1931; **16**, 249, 1932.
[4]) H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **63**, 533, 1930; H. A. Stuart u. H. Volkmann, ZS. f. phys. Chem. (B) **17**, 429, 1932.
[5]) Soweit die Beobachtungen bei höheren Temperaturen angestellt worden sind, sind die Werte auf 20° umgerechnet, was ohne weiteres möglich ist, da das Anisotropie- und Dipolglied einzeln bekannt sind.

Aus den Zahlen der Tabelle erkennt man zunächst einmal, daß bei dipollosen Stoffen die molaren Kerrkonstanten der reinen Flüssigkeit nicht wesentlich mehr von der MK des Dampfes abweichen als die in Lösungen gefundenen. Durch das Einbetten des Moleküls in ein Lösungsmittel gelingt es also nicht, die Wechselwirkung mit den Nachbarmolekülen zu beseitigen[1]) und wir können allgemein sagen: Ein streng *indifferentes* Lösungsmittel gibt es überhaupt nicht, da nur in einem völlig unpolarisierbaren Medium, γ und $\varkappa = 0$, jede Wechselwirkung verschwindet. Es erscheint also prinzipiell unmöglich, durch Messungen in verdünnten Lösungen den Normalwert der molaren Kerrkonstanten, wie er in Gasen gefunden wird, zu bestimmen. Durch Auflösung eines Dipolstoffes in einer dipollosen Flüssigkeit wird man immer nur die Dipolassoziation vermeiden können, aber nicht die Wechselwirkung mit den Molekülen des Lösungsmittels[2]). Es ist aber sehr wohl denkbar, daß in völliger Analogie zu den Verhältnissen bei der reinen Flüssigkeit in einer Lösung etwas unterhalb der kritischen Temperatur, in der keine Schwarmbildung um das gelöste Molekül stattfindet, in der also die Achsen der Nachbarmoleküle völlig ungeordnet verteilt sind, der Einfluß der Wechselwirkung im Mittel sich aufhebt, die MK des gelösten Stoffes also ihren Normalwert erreicht. Darüber können nur Versuche in der Gegend der kritischen Temperatur Auskunft geben. Auf die Tatsache, daß die MK in den einzelnen Lösungsmitteln trotz ähnlicher Dielektrizitätskonstante so sehr verschieden sind, gehen wir in der folgenden Arbeit ein.

Es ist auffallend, daß bei Dipolmolekülen die in Lösung gefundenen molaren Kerrkonstanten mitunter sehr nahe an den Dampfwert herankommen. Ob hier der Ordnungszustand verschwunden ist oder ob sekundäre Effekte vorliegen, läßt sich nicht entscheiden. Das Beobachtungsmaterial reicht noch nicht aus, um irgendwelche Zusammenhänge mit der geometrischen Form und dergleichen zu erkennen. Man kann auch nicht sagen, daß ein Lösungsmittel wie Heptan immer indifferenter ist als andere. Normalwerte in Tetrachlorkohlenstoff sind immer mit besonderer Vorsicht zu diskutieren, da CCl_4 als ein besonders wenig indifferentes Lösungsmittel anzusehen ist, wie sich aus den Erfahrungen bei Absorptions-, Drehungs-[3])

---

[1]) Bei den Messungen der Molekularpolarisation, des elektrischen Moments in Lösungen, spielt die Wechselwirkung nur eine untergeordnete Rolle (siehe A II § 3), so daß die Methode der verdünnten Lösungen bei Dipolmessungen praktisch brauchbar ist.

[2]) H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **63**, 533, 1930; H. A. Stuart u. H. Volkmann, ZS. f. phys. Chem. (B) **17**, 429, 1932.

[3]) Vgl. die Zusammenstellung H. Volkmann, ZS. f. phys. Chem. (B) **10**, 161, 1930.

und Momentmessungen[1]) in Lösungen oder auch aus einer gewissen Neigung zur Bildung von Molekülverbindungen ergibt[2]).

Schließlich vergleichen wir die Temperaturabhängigkeit der molaren Kerrkonstanten des in Heptan bzw. Tetrachlorkohlenstoff gelösten Nitrobenzols mit der nach der Langevin-Bornschen Theorie berechneten Temperaturabhängigkeit der MK des Dampfes (siehe Tabelle 8).

Tabelle 8.

Temperatur	Nitrobenzol gelöst in Heptan $c_2 = 0{,}0091_5$			Temperatur	Nitrobenzol gelöst in Tetrachlorkohlenstoff $c_2 = 0{,}0079$		
	$MK_2 \cdot 10^{12}$		$\frac{MK_{\text{Dampf}}}{MK_{\text{Lösung}}}$		$MK_2 \cdot 10_{12}$		$\frac{MK_{\text{Dampf}}}{MK_{\text{Lösung}}}$
	Lösung	Dampf			Lösung	Dampf	
20,1	148	222	1,50	17,35	114_7	226	1,97
71,25	105	160,5	1,525	64,8	93,0	167	1,80

Wir finden bei der Heptanlösung fast die normale Temperaturabhängigkeit $\left(MK_2 \sim \frac{1}{T^2}\right)$, während wir in Tetrachlorkohlenstoff eine merklich geringere Abhängigkeit erhalten, was sich auch darin äußert, daß bei der Lösung in Heptan das Verhältnis $MK_{\text{Dampf}}/MK_{\text{Lösung}}$ innerhalb der Meßfehler konstant bleibt, während es bei der CCl_4-Lösung von 1,97 auf 1,80 sinkt. Diese verschiedene Temperaturabhängigkeit ist vielleicht nicht mehr so erstaunlich, wenn wir uns vergegenwärtigen, daß die MK des Nitrobenzols in Heptanlösung dem Dampfwerte noch verhältnismäßig am nächsten kommt, während die in CCl_4-Lösung gefundene viel mehr davon abweicht (s. Tabelle 7). Wenn also mit steigender Temperatur und mit abnehmender Dichte die Kerrkonstante ihrem Normalwert zustrebt, so wird mit wachsender Temperatur die MK weniger als theoretisch berechnet abnehmen und dieser Effekt wird sich beim Heptan, wo wir am ehesten Normalbedingungen haben, weniger als in CCl_4 bemerkbar machen.

Daß die MK eines Dipolmoleküls in Lösung mit der Temperatur viel stärker als die MK einer dipollosen Flüssigkeit abnimmt, so daß ihre Temperaturabhängigkeit mit der theoretisch geforderten viel besser übereinstimmt als die einer dipollosen Flüssigkeit, kann man so einsehen. Die Orientierung eines Dipolmoleküls erfolgt, wie wir in der folgenden Arbeit

[1]) Siehe nächste Arbeit § 3.

[2]) Sogar zwischen C_6H_6 und CCl_4 ist eine Molekülverbindung von E. Baud [Ann. de chim. (8) **29**, 136, 1913] gefunden worden.

sehen werden, praktisch unabhängig von den Nachbarmolekülen. Die MK müßte also proportional $1/T^2$ verlaufen, und nur insofern als mit wachsender Temperatur die Dichte und der Ordnungszustand der Moleküle sich ändert, der Zustand des Gases also angenähert wird, ergibt sich eine geringere Temperaturabhängigkeit.

Schluß.

Die vorliegenden Messungen sind ein weiterer Beleg für das Versagen der Langevin-Bornschen Theorie des Kerreffektes nicht nur in Flüssigkeiten, sondern auch in verdünnten Lösungen. Die Art der Abweichungen und die Temperaturabhängigkeit der Kerrkonstanten deuten darauf hin, daß diese Abweichungen von der Theorie im wesentlichen auf dem Ordnungszustand in Flüssigkeiten, wie wir ihn auch schon in dipollosen Flüssigkeiten annehmen müssen, beruhen.

Wir werden diese Ansicht in der folgenden Arbeit, A II, näher begründen, indem wir den Einfluß dieses Ordnungszustandes auf die anderen von der Polarisierbarkeit abhängenden Erscheinungen, wie die Molekularrefraktion, die Molekularpolarisation und den Depolarisationsgrad des molekular gestreuten Lichtes betrachten.

Herrn Prof. Gans möchten wir für die Bereitstellung der Institutsmittel und für sein ständiges Interesse am Fortgang dieser Arbeit unseren herzlichsten Dank aussprechen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ist der eine von uns (Volkmann) zu Dank verpflichtet.

Königsberg i. Pr., II. Physikalisches Institut, 22. April 1933.

Elektrischer Kerreffekt und Assoziation in Flüssigkeiten. II.

Über den Ordnungszustand in Flüssigkeiten und dessen Einfluß auf die Molekularrefraktion, die Molekularpolarisation, den Depolarisationsgrad bei der molaren Lichtzerstreuung und den Kerreffekt.

Von **H. A. Stuart** und **H. Volkmann** in Königsberg.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. April 1933.)

Um den Einfluß der Assoziation, des Ordnungszustandes in Flüssigkeiten, wie wir ihn schon in dipollosen Flüssigkeiten anzunehmen haben, auf den Kerreffekt besser zu erkennen, wird das Verhalten der Molekularrefraktion und -polarisation, ferner das der Orientierungspolarisation und des Depolarisationsgrades bei der molekularen Lichtzerstreuung bei Dichteänderungen, und zwar beim Übergang vom gasförmigen zum flüssigen Zustande besprochen. Es zeigt sich bei all diesen Erscheinungen, daß, von der Dipolassoziation abgesehen, größere Abweichungen von den molekularen, zunächst nur für den Gaszustand gültigen Theorien immer erst dann auftreten, wenn die Dichte so groß und damit die Abstände der Moleküle so klein geworden sind, daß schon aus räumlichen Gründen eine ungeordnete Verteilung der Molekülachsen unmöglich geworden ist. Unter diesem Gesichtspunkt wird das Verhalten der Kerrkonstanten in Flüssigkeiten diskutiert. Zum Schluß wird eine von Raman-Krishnan vorgeschlagene Erweiterung der Theorie des Kerreffektes in Flüssigkeiten besprochen und gezeigt, daß sie mit den Beobachtungen nicht verträglich ist.

Einleitung. In der vorhergehenden Arbeit[1]) hatten wir gesehen, daß bei Flüssigkeiten und Lösungen die Langevin-Bornsche Theorie des Kerreffektes völlig versagt, und schon angedeutet, daß das Verhalten der Kerrkonstanten wesentlich vom Ordnungszustande, wie er schon in dipollosen Flüssigkeiten vorhanden ist, bestimmt wird. Um diese Ansicht zu begründen, wollen wir daher in dieser Arbeit etwas mehr auf den Ordnungszustand und die ihn bestimmenden Faktoren eingehen. Dann soll der Einfluß dieses Ordnungszustandes auf die andern ebenfalls von der Polarisierbarkeit der Moleküle abhängenden Größen, nämlich die Molekularrefraktion, die Orientierungspolarisation sowie den Depolarisationsgrad bei der molekularen Lichtzerstreuung besprochen werden, indem wir vor allem das Verhalten dieser Größen beim Übergang vom dampfförmigen zum flüssigen Zustande betrachten. An Hand der so gewonnenen Ergebnisse können wir dann näher auf den Zusammenhang zwischen Assoziation und Kerreffekt eingehen.

[1]) H. A. Stuart u. H. Volkmann, ZS. f. Phys. **83**, 444, 1933; im folgenden mit A I bezeichnet.

§ 1. Der Ordnungszustand in Flüssigkeiten. Daß schon in dipollosen Flüssigkeiten ein gewisser Ordnungszustand vorhanden ist, folgt vor allem aus den Röntgenuntersuchungen an Flüssigkeiten von Debye und seinen Schülern[1]), Stewart[2]) und Prins[3]). Zunächst ergibt sich zwar, daß bereits für Atome, also für kugelförmige Streuzentren infolge deren Raumbeanspruchung eine wahrscheinliche Lagenverteilung vorliegt, die um das jeweils betrachtete Molekül kugelsymmetrisch ist und die von selbst zu Interferenzen Anlaß gibt, worauf besonders Debye und Prins hingewiesen haben. Solche Flüssigkeiten sind z. B. Quecksilber und sehr weitgehend noch Gallium. Aber schon bei Molekülen mit ganz hoher Symmetrie wie CCl_4 zeigt sich nach den Untersuchungen von Menke[4]), daß außerdem noch eine gegenseitige Orientierung vorliegt, derart, daß benachbarte Moleküle nicht mehr beliebig orientiert sind, und daß eine völlig freie und ungehinderte Molekülrotation nicht vorhanden ist. Wenn also schon für CCl_4 die Molekülachsen nicht mehr nach Zufallsgesetzen verteilt sind, wird das bei unsymmetrischen Molekülen noch mehr der Fall sein.

Für diesen Ordnungszustand der Moleküle hat Stewart die Bezeichnung „cybotactic state" eingeführt und stellt sich ihn so vor, daß sich größere Gruppen von Molekülen bilden, die eine bestimmte Lebensdauer, fließende Grenzen und im Inneren eine gewisse Ordnung besitzen[5]).

Zwischen dieser Assoziation im weitesten Sinne und der Assoziation im Sinne der Bildung wohldefinierter Doppel- oder Mehrfachmoleküle wird es alle Übergänge geben. Zur Bildung von Doppelmolekülen in der Flüssigkeit wird es vor allem dann kommen, wenn das Anziehungspotential benachbarter Moleküle genügend stark von der relativen Orientierung der beteiligten Moleküle abhängt. Dieser Fall ist besonders bei Molekülen mit großen und außenliegenden festen elektrischen Momenten, wie z. B.

---

[1]) P. Debye, Ann. d. Phys. **46**, 809, 1915. Weitere Literatur siehe bei H. Menke, Phys. ZS. **33**, 593, 1932.

[2]) Vgl. G. W. Stewart, Rev. of mod. Phys. **2**, 116, 1930.

[3]) J. A. Prins, ZS. f. Phys. **56**, 617, 1929; **71**, 445, 1931.

[4]) H. Menke, Phys. ZS. **33**, 593, 1932.

[5]) Stewart nimmt Hunderte oder Tausende von Molekülen innerhalb einer solchen Gruppe an. S. P. Ranganadham, Ind. Journ. Phys. **7**, 353, 1932, glaubt aus dem Ramaneffekt, d. h. aus dem Intensitätsverlauf innerhalb der Rotationsflügel der Rayleighlinie auf das Trägheitsmoment der Gruppen schließen zu können und kommt so auf etwa 10 Moleküle für eine Gruppe. So lange jedoch nicht sicher ist, ob nicht auch ein kontinuierlicher Untergrund in der Umgebung der Rayleighlinie vorhanden ist, der von den zwischenmolekularen Schwingungen loser Molekülkomplexe herrührt (vgl. G. Placzek, Proc. Amsterdam **23**, 832, 1930), können aus dem Intensitätsverlauf keine Schlüsse auf die Molekülzahl gezogen werden.

bei den Alkoholen und Fettsäuren, zu erwarten. Bei dipollosen Flüssigkeiten wird die Art der relativen Orientierung benachbarter Moleküle häufig durch die geometrische Form vorgegeben sein, und zwar aus folgendem Grunde: Bei diesen Molekülen sind die Anziehungskräfte im wesentlichen durch den wellenmechanischen Dispersionseffekt[1]) gegeben. Da dessen Potential mit $1/r^6$, also außerordentlich rasch abfällt, ist z. B. bei gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen das Anziehungspotential zweier benachbarter Moleküle praktisch der Zahl der sich direkt berührenden CH_2- und CH_3-Gruppen, oder ganz grob: der gemeinsamen Berührungsfläche proportional. Normale gestreckte Kohlenwasserstoffmoleküle werden sich also vorzugsweise wie im Kristall mit den Längsachsen parallel zueinander lagern.

Vergleichen wir ferner eine Flüssigkeit aus lauter gestreckten normalen langen Kohlenwasserstoffmolekülen mit einer solchen aus dazu isomeren, hochverzweigten und mehr kugelförmigen Molekülen, so ist die Oberfläche, die Berührungsfläche mit anderen Molekülen und damit das Potential bei dieser Flüssigkeit viel kleiner und die Assoziation ist nicht so ausgeprägt. Damit erklärt sich zwanglos, daß bei isomeren Molekülen ohne polare Gruppen der Siedepunkt um so tiefer liegt, je symmetrischer die geometrische Form und damit die Wirkungssphäre des Moleküls ist.

Daß innerhalb einer Flüssigkeit ein gewisser Ordnungszustand herrschen muß, erkennt man auch aus der Tatsache, daß beim Übergang vom Kristall zur Flüssigkeit die Dichte sich auch bei nicht kugelförmigen Molekülen im allgemeinen stetig und nur ganz wenig ändert. Es muß also auch noch innerhalb der Flüssigkeit ein gewisser Ordnungszustand vorhanden sein, da bei völlig ungeordneter Verteilung nicht kugelförmige Moleküle mehr Raum beanspruchen, und zwar um so mehr, je anisotroper die geometrische Form ihrer Wirkungssphäre ist. Da auch im allgemeinen im Kristall die Moleküle nicht frei rotieren[2]), ist es recht wahrscheinlich, daß in der Flüssigkeit die Rotation in der Nähe des Schmelzpunktes noch sehr behindert ist und sich erst mit steigender Temperatur voll ausbildet.

Schließlich sei noch erwähnt, daß schon früher Langmuir[3]) darauf hingewiesen hat, daß Flüssigkeiten ihren ganzen Eigenschaften nach den

---

[1]) F. London, ZS. f. Phys. **63**, 245, 1930; ZS. f. phys. Chem. (B) **11**, 222, 1930.

[2]) Bei Kristallen ist eine Molekülrotation nur in Ausnahmefällen beobachtet worden, z. B. CH_4 und HCl (vgl. L. Pauling, Phys. Rev. **36**, 430, 1930). Bei langen gestreckten Kohlenwasserstoffen ist eine Rotation um die Längsachse von A. Müller, Naturwissensch. **20**, 282, 1932 festgestellt worden.

[3]) I. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1848, 1917.

Kristallen viel näher als den Gasen stehen. Der wesentliche Unterschied zwischen Flüssigkeiten und Kristallen ist der der Beweglichkeit, aus dem man aber nicht, wie das fast immer stillschweigend geschieht, auf eine ungeordnete Verteilung schließen darf[1]).

Uns interessiert vor allem die Frage, unter welchen Voraussetzungen der Ordnungszustand in Flüssigkeiten verschwindet. Dazu hat Noll[2]) einen wesentlichen Beitrag geliefert, indem er bei Äthyläther durch Röntgeninterferenzen nachgewiesen hat, daß der Ordnungszustand mit wachsender Temperatur kleiner wird und in der Gegend der kritischen Temperatur völlig verschwindet. Im einzelnen ergibt sich, daß diese Abnahme in starkem Maße einige 40° unterhalb der kritischen Temperatur einsetzt, also da, wo auch die Dichte sehr rasch abzunehmen beginnt. Ferner zeigt Noll, daß auch in der Gasphase oberhalb der kritischen Temperatur eine gewisse Ordnung vorhanden ist, falls die Dichte größer als die bei der kritischen Temperatur ist. Auf Grund dieses Befundes werden wir sagen dürfen, daß jegliche Ordnung innerhalb einer Flüssigkeit oder eines Gases erst dann verschwindet, sobald die Dichte so klein geworden ist, daß die Molekülachsen sich unabhängig voneinander auf alle möglichen Richtungen gleichmäßig verteilen können[3]), d. h. sobald der mittlere Abstand der Moleküle eine bestimmte kritische Größe, den kritischen Abstand, überschreitet. Eine solche Vergrößerung des Abstandes ist natürlich erst dann möglich, wenn das Anziehungspotential und seine Abhängigkeit von der Orientierung benachbarter Moleküle gegenüber der Energie der Temperaturbewegung kT zurücktritt.

Wir werden nun in den folgenden Abschnitten zeigen, daß, sobald diese Bedingung erfüllt ist, wir auch in der Flüssigkeit für die Molekularrefraktion, die Orientierungspolarisation, den Depolarisationsgrad und die Kerrkonstante mindestens sehr genähert dieselben Werte wie bei Gasen erwarten dürfen.

§ 2. Molekularrefraktion, Molekularpolarisation und Assoziation. Die Molekularrefraktion $R = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{\varrho}$ ist bei ungeordneter Verteilung der Molekülachsen, bei völliger Isotropie der Molekülrichtungen, und so lange

[1]) Auch aus dem Verlauf der spezifischen Wärme lassen sich Schlüsse auf den Ordnungszustand in Flüssigkeiten ziehen; vgl. L. G. Carpenter, Nature **129**, 60, 1932.

[2]) F. H. W. Noll, Phys. Rev. **42**, 336, 1932.

[3]) Treten, was auch in einem Gase möglich ist, definierte Mehrfachmoleküle auf, so sind diese als Einzelindividuen aufzufassen.

die Abstände der Moleküle groß gegen ihre Dimensionen sind, mit der mittleren Polarisierbarkeit γ durch die Lorentz-Lorenzsche Beziehung

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{\varrho}=\frac{4\pi}{3}N_L\gamma \tag{1}$$

verknüpft. Für Gase unter Atmosphärendruck sind diese Voraussetzungen außerordentlich genau erfüllt, so daß wir die dort gemessene Molekularrefraktion (abgekürzt M. R.) streng gleich $\frac{4\pi}{3}N_L\gamma$ setzen können. Diesen Wert, der also eindeutig mit der Molekülkonstanten γ zusammenhängt, wollen wir als die normale M. R. bezeichnen, genau so, wie wir später unter der normalen Kerrkonstanten den mittels der Langevin-Bornschen Theorie auf Grund von Dampfmessungen molekulartheoretisch berechenbaren Wert verstehen wollen.

Wir wollen jetzt die Änderung der M. R. mit zunehmender Dichte, also die Abweichungen von ihrem Normalwert verfolgen und stellen zu diesem Zwecke in Tabelle 1 die Molekularrefraktionen einiger besonders

Tabelle 1.

Stoff	Molekularrefraktion R für $\lambda = 546$ mμ		Elektrisches Moment
	Dampf	Flüssigkeit	$\mu \cdot 10^{18}$
Kohlensäure	6,68	6,60	0
Tetrachlorkohlenstoff	26,8	26,18	0
Benzol	26,56	26,18	0
Äthyläther	22,76	22,47	1,14
Äthylchlorid	16,23	16,23	2,03
Äthylnitrit	17,92	17,78	2
Wasser	3,75	3,72	1,84
Äthylalkohol	13,2	12,78	1,70

genau untersuchter Substanzen im gasförmigen und flüssigen Zustande zusammen[1]).

Die Werte für Kohlensäure, Äthyläther, Äthylchlorid und Äthylnitrit sind nach einem von Stuart und Weiss[1]) ausgearbeiteten Verfahren von Weiss[2]) bis auf wenige Promille genau gemessen worden. Bei den übrigen Stoffen ist noch eine gewisse Unsicherheit von einigen Prozenten, herrührend von den unbekannten Abweichungen vom idealen Gaszustande, vorhanden.

[1]) H. A. Stuart u. M. Weiss, Phys. Rev. **33**, 302, 1932.
[2]) M. Weiss, erscheint demnächst in der Phys. ZS.

In der Tabelle 2 findet sich die Abhängigkeit der Molekularrefraktion von der Dichte bei gasförmiger Kohlensäure nach Präzisionsmessungen von Philipps[1]), der oberhalb der kritischen Temperatur Dichte und Brechungsindex bestimmt hat.

Tabelle 2. Molekularrefraktion der Kohlensäure.

Dichte ϱ	R für $\lambda = 546$ mμ
0,001 977	6,68
0,120 114	6,675
0,712	6,62

Dichte bei der kritischen Temperatur 0,4863.

Man erkennt, daß die Molekularrefraktion eines dipollosen oder eines Dipolstoffes beim Übergang vom Gas (Druck von der Größenordnung einer Atmosphäre) zur Flüssigkeit, d. h. bei einer Verdichtung auf das mehrere Hundertfache sich im ungünstigsten Falle um einige Prozente ändert. Komprimiert man Kohlensäure im Gaszustande, so bleibt, wie Tabelle 2 zeigt, die Molekularrefraktion bei einer Verdichtung auf das etwa 60fache der Dichte bei Atmosphärendruck innerhalb $1\,^0/_{00}$ konstant und nimmt dann bei weiterer Verdichtung auf 0,7123, also über die Dichte der Flüssigkeit bei der kritischen Temperatur hinaus, um 1% ab, und zwar um so schneller, je größer die Dichte wird. Die Molekularrefraktion der flüssigen Kohlensäure, $\varrho = 0{,}819$ bei $15{,}5^0$, ist nur noch um einige Promille kleiner[2]).

Die Molekularrefraktion bleibt also bei Dichteänderungen in weitesten Grenzen konstant und erst, wenn wir uns dem Zustand dichtester Packung nähern, treten Abweichungen von wenigen Prozenten auf. Es sieht also so aus, als ob die M. R. normal, d. h. streng gleich der des Dampfes würde, sobald die Dichte, die Raumerfüllung so klein, oder sobald der mittlere Abstand der Moleküle so groß geworden ist, daß die Moleküle sich mit ihren Achsen im Raume völlig regellos und unabhängig voneinander verteilen können.

Aus der Tatsache, daß die M. R. auch bei Dipolflüssigkeiten, wo die Molekularpolarisation wegen der Dipolassoziation völlig anomal ist, vom Normalwert des Dampfes nicht mehr als bei dipollosen Flüssigkeiten abweicht, folgt, daß die M. R. gegen Assoziation der Moleküle außerordentlich

[1]) P. Phillips, Proc. Roy. Soc. London (A) **97**, 225, 1920.

[2]) Analoge Messungen der Molekularpolarisation des flüssigen und gasförmigen CO_2 haben Keyes und Kirkwood (Phys. Rev. **36**, 759, 1930) durchgeführt. Da sie aber die Dichte den Messungen Amagats entnehmen, sind ihre Ergebnisse nicht so zuverlässig.

unempfindlich ist. Zu demselben Schluß führen die Messungen der M. R. an Lösungen, wo die beobachteten M. R. mit den nach der Mischungsregel

$$\frac{n_{12}^2-1}{n_{12}^2+2}\cdot\frac{M_1c_1+M_2c_2}{\varrho_{12}}=\frac{n_1^2-1}{n_1^2+2}\frac{M_1}{\varrho_1}c_1+\frac{n_2^2-1}{n_2^2+2}\frac{M_2}{\varrho_2}c_2 \qquad (2)$$

oder

$$\frac{n_{12}^2-1}{n_{12}^2+2}\frac{1}{d_{12}}=\frac{n_{12}^2-1}{n_1^2+2}\frac{1}{d_1}p+\frac{n_2^2-1}{n_2^2+2}\frac{1}{d_2}(100-p) \qquad (3)$$

(p = Gewichtsprozente) berechneten, wie Tabelle 3 zeigt, innerhalb 1 bis $2^0/_{00}$ übereinstimmen, trotzdem, wie aus den Abweichungen der Molekularpolarisation von ihrem Normalwert zu schließen ist, eine starke Dipolassoziation vorliegt[1]).

Tabelle 3.

Menthon ($\mu = 2{,}77 \cdot 10^{-18}$) in Methylalkohol ($\mu = 1{,}67 \cdot 10^{-18}$) $t = 20{,}7^0$				Menthon in Benzol $t = 20{,}7^0$			
p	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}$ ber.	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}$ beob.	Δ	p	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}$ ber.	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}$ beob.	Δ
0	—	0,256 82	—	0	—	0,335 28	—
3,550	0,258 38	0,258 52	0,000 14	12,224	0,331 06	0,331 13	0,000 07
10,38	0,261 38	0,261 70	0,000 32	23,56	0,327 14	0,327 02	0,000 12
31,77	0,270 79	0,271 18	0,000 39	37,14	0,322 46	0,322 39	0,000 07
63,72	0,284 84	0,285 25	0,000 41	57,94	0,315 28	0,315 15	0,000 13
100	—	0,300 78	—	100	—	0,300 78	—

Dasselbe Resultat ergibt sich aus weiteren Messungen des einen von uns[2]) (17 verschiedene Lösungen) und denen von Smyth[3]), dessen beobachtete Werte ebenfalls nur um 1 bis $2^0/_{00}$ von den berechneten abweichen. Diese Ergebnisse stehen aber im Gegensatz zu den Beobachtungen von Briegleb[4]), der bei Dipolstoffen eine Konzentrationsabhängigkeit der Refraktion von einigen Prozenten findet. Diese Abweichungen erklärt er durch Veränderungen der für die Refraktion maßgebenden Eigenschwingungen bei der Assoziation von Dipolmolekülen, wie sie z. B. von Scheibe[5]) beobachtet worden sind. Eine solche Veränderung ist aber auch in dem in Tabelle 3 angeführten Beispiel von K. L. Wolf und H. Volkmann[6])

[1]) Auch bei Menthon in Benzol kann man aus der natürlichen optischen Aktivität auf sehr starke Assoziation schließen. K. L. Wolf u. H. Volkmann, ZS. f. phys. Chem. (B) **3**, 339, 1929.

[2]) H. Volkmann, ZS. f. phys. Chem. (B) **10**, 161, 1930.

[3]) C. P. Smyth, E. W. Engel u. E. Bright Wilson Jr., Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 1736, 1929.

[4]) G. Briegleb, l. c.

[5]) G. Scheibe, Ber. d. D. Chem. Ges. **59**, 2618, 1926.

[6]) K. L. Wolf u. H. Volkmann, ZS. f. phys. Chem. (B) **3**, 339, 1929.

gefunden worden. Trotzdem gilt die Mischungsregel mit großer Genauigkeit, so daß die von Briegleb gegebene Erklärung nicht richtig sein dürfte. Sie kann auch schon deshalb nicht den Tatsachen entsprechen, weil die Intensität dieser Absorptionsbanden nur einen ganz geringen Bruchteil der Gesamtabsorption ausmacht. Die für die Refraktion maßgebenden Eigenschwingungen liegen wesentlich weiter im Schumannultraviolett, so daß jene für die Refraktion überhaupt keine Bedeutung haben[1]). Die wenn auch nur kleinen Änderungen der Molekularrefraktion durch Assoziation sind vielmehr auf die Änderung des am Molekül angreifenden inneren Feldes zurückzuführen und nicht auf die Änderung der Molekülkonstanten γ (siehe auch § 3 und 5).

Was für die Molekularrefraktion gesagt ist, gilt natürlich auch für die Molekularpolarisation M. P. dipolloser Stoffe, und umgekehrt. Von Interesse ist die bei dipollosen Flüssigkeiten wie C_6H_6, CCl_4, häufig beobachtete Temperaturabhängigkeit der M. P. bzw. der M. R. Wir geben in Tabelle 4 als Beispiel die Temperaturabhängigkeit der M. P. bei Benzol wieder, wie sie von Graffunder[2]), Meyer[3]) u. a. gemessen worden ist.

Tabelle 4.

Temperatur °C	Dichte ϱ	Molekularpolarisation[4]) P
5,7	0,893	26,52
20	0,881	26,61
50,5	0,843	26,72
krit. Temp. 288°	0,304	—

Die M. R. zeigt nach Meyer denselben Anstieg. Es besteht kein Zweifel, daß infolge der mit wachsender Temperatur mehr und mehr angeregten Kernschwingungen der Moleküle eine Änderung der mittleren Polarisierbarkeit und damit auch der M. R. bzw. der M. P. auftreten kann, und Meyer erklärt damit diesen Anstieg von P. Doch ist es kaum denkbar, daß bei den hier vorliegenden tiefen Temperaturen, angesichts der kleinen Zahl angeregter Moleküle dieser Effekt so groß ist. Es ist viel naheliegender, die Ursache in der Dichteänderung und den damit verbundenen Änderungen

[1]) Für die natürliche optische Aktivität dagegen sind gerade diese schwachen Banden von ausschlaggebender Bedeutung. W. Kuhn, ZS. f. phys. Chem. (B) **4**, 14, 1929; H. Volkmann, l. c.

[2]) W. Graffunder, Ann. d. Phys. **70**, 225, 1923.

[3]) L. Meyer, ZS. f. phys. Chem. (B) **8**, 27, 1930.

[4]) Nach Messungen von L. Meyer.

des Ordnungszustandes zu suchen, die sich in dem Faktor für das innere Feld auswirken.

Es ist sehr erstaunlich, daß die M. R. gegenüber Dichteänderungen und Abweichungen von der ungeordneten Verteilung der Molekülachsen so unempfindlich ist. Denn bei der Ableitung der Lorentz-Lorenzschen Beziehung wird außer der völligen Isotropie der Molekülrichtungen noch vorausgesetzt, daß das von den Nachbarmolekülen herrührende, am Orte des betrachteten Moleküls herrschende Feld Null ist. Das ist aber bei dichter Packung, d. h. wenn die Molekülabstände von der Größe der Moleküle werden, nicht mehr der Fall, weil dann das Feld F am Ort eines Moleküls nicht mehr als homogen angesehen werden kann. Wenn trotzdem die M. R. fast unverändert bleibt, so heißt das, daß bei der Berechnung der M. R. diese Wirkungen sich im Mittel praktisch aufheben, so daß wir dabei das am Molekül angreifende Feld durch $F = E\left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)$ oder durch $F = E + \frac{4\pi}{3} J$ (E das äußere Feld, J das elektrische Moment pro Volumeneinheit) darstellen, den Faktor für das innere Feld $\nu = \frac{4\pi}{3}$ also als einen praktisch brauchbaren Mittelwert ansehen können. Die strenge Berechnung von ν ist mangels näherer Einsicht in die Verhältnisse der Assoziation vorläufig unmöglich.

§ 3. Orientierungspolarisation und Assoziation. Bekanntlich ist die Molekularpolarisation oder besser der Anteil, der von der Orientierung der Dipolmoleküle im elektrischen Felde herrührt, die Orientierungspolarisation, in homogenen Dipolflüssigkeiten meist viel kleiner als die des Dampfes. Man erklärt das bekanntlich nach Debye durch eine Assoziation der Dipolmoleküle, und man sieht an Hand vereinfachter Modelle leicht ein, daß bei der Bildung von Doppel- oder Mehrfachmolekülen die elektrischen Momente der Einzelmoleküle sich weitgehend kompensieren können[1]), so daß die Orientierungspolarisation stark verkleinert wird. Sobald aber jede Art von Assoziation oder Wechselwirkung verschwindet, wird auch in einer reinen Dipolflüssigkeit die Molekularpolarisation normal. Man sieht das besonders schön am Beispiel des flüssigen SO_2, dessen Dielektrizitätskonstante von Eversheim[2]) zwischen Zimmertemperatur und der kritischen Temperatur untersucht worden ist. Aus einem Vergleich der in Tabelle 5 zusammengestellten (Spalte 3 und 4) beobachteten und be-

[1]) Komplexe mit vergrößertem elektrischem Moment sind bekanntlich sehr selten.

[2]) P. Eversheim, Ann. d. Phys. **8**, 589, 1902.

rechneten[1]) Molekularpolarisationen erkennt man, daß mit steigender Temperatur die beobachtete Molekularpolarisation sich immer mehr ihrem Sollwert nähert, derart, daß die Abweichungen 7° unterhalb der kritischen Temperatur nur noch 10% betragen, während bei Zimmertemperatur die beobachtete Molekularpolarisation etwa nur die Hälfte der berechneten ausmacht[2]).

Tabelle 5.
Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation P des flüssigen SO_2.

Temperatur	Dichte	Molekularpolarisation in cm³		Orientierungspolarisation $P_0 = \frac{4\pi}{3} N_L \frac{\mu^2}{3kT}$
		beob.	ber.	
14,5°	1,39	37,6	65,4	55,4
30	1,38	37,9	62,6	52,6
60	1,26	38,9	57,8	47,8
90	1,15	39,9	53,8	43,8
120	1,017	40,6	50,5	40,5
140	0,87	41,8	48,6	38,6
150	0,76	43,3	47,6	37,6
$t_{krit.} = 157$	(0,513)	—	—	—

Molekularrefraktion für $\lambda_\infty = 10{,}0\,cm^3$; $\mu = 1{,}61 \cdot 10^{-18}$.

Die Dipolassoziation kann man nach Debye vermeiden, wenn man die Dipolmoleküle in ein dipolloses „indifferentes" Lösungsmittel bringt. Man darf erwarten, daß bei hinreichender Verdünnung die Dipolmoleküle so weit voneinander getrennt sind, daß sie sich nicht mehr beeinflussen. Tatsächlich findet man dann mittels der Mischungsformel

$$P_{12} = \frac{\varepsilon_{12} - 1}{\varepsilon_{12} + 2} \frac{M_1 c_1 + M_2 c_2}{\varrho_{12}} = P_1 c_1 + P_2 c_2$$

für die Dipolkomponente dieselbe (wenigstens genähert, siehe weiter unten) Polarisation wie im Dampfzustand. Dieser Umstand hat wohl häufig die Ansicht entstehen lassen, als ob zwischen den Dipolmolekülen und den Molekülen des Lösungsmittels keine Assoziation bestehen würde, als ob das Lösungsmittel wirklich indifferent wäre. Doch wissen wir heute,

[1]) Berechnet aus der bekannten Molekularrefraktion $R_\infty = 10\,cm^3$ und dem elektrischen Moment $\mu = 1{,}61 \cdot 10^{-18}$ nach der Gleichung

$$P = R_\infty + P_0 = \frac{4\pi}{3} N_L \left[\gamma + \frac{\mu^2}{3kT}\right].$$

[2]) Man kann sich wundern, daß einzelne Dipolflüssigkeiten, wie z. B. Äthyläther, trotz des sicher vorhandenen Ordnungszustandes eine ungefähr normale Molekularpolarisation besitzen. Vielleicht kommt das daher, daß hier das elektrische Moment außerhalb des Moleküls kein besonders ausgeprägtes Feld besitzt, so daß kein bestimmter Assoziationstypus, wie bei den Alkoholen, bevorzugt ist.

daß sehr wohl eine solche Assoziation vorhanden sein kann, daß diese aber die Orientierung der Dipolmoleküle im elektrischen Felde nicht wesentlich behindert, so daß wir trotzdem den richtigen Wert, wenigstens genähert, für die M. P. erhalten.

Man kann das leicht folgendermaßen einsehen. Die Einstellung hängt unter sonst gleichen Umständen nur vom Ausdruck $e^{\frac{-U}{kT}} = e^{\frac{\mu F \cos \vartheta}{kT}}$ ab. Es ist also für die Orientierungspolarisation im statischen Felde gleichgültig, ob jedes Dipolmolekül bei der Einstellung noch mehr oder weniger fest mit den benachbarten Molekülen des Lösungsmittels assoziiert ist, solange μ nicht geändert wird [1]). Ein Mehrfachmolekül, bestehend aus einem Dipolmolekül und mehreren dipollosen Molekülen, würde denselben Beitrag zur Orientierungspolarisation ergeben, nur die Relaxationszeit würde zunehmen, so daß sich diese Assoziation in einem Wechselfeld genügend hoher Frequenzen bemerkbar machen würde.

Neuere sorgfältige Messungen der M. P. an verdünnten Lösungen und Dämpfen zeigen jedoch, daß die Orientierungspolarisation, also auch das daraus berechnete elektrische Moment, in der Lösung doch merklich von ihren Sollwerten abweichen, und zwar in Abhängigkeit vom Lösungsmittel. Zur Beleuchtung dieser Tatsachen sind in Tabelle 6 die elektrischen Momente einiger Substanzen nach Messungen am Dampfe bzw. in verschiedenen Lösungsmitteln zusammengestellt.

Tabelle 6. Elektrisches Moment $\mu \cdot 10^{18}$.

Dipolsubstanz	Lösungsmittel						
	Dampf	Heptan	Hexan	Benzol	Tetrachlorkohlenstoff	Schwefelkohlenstoff	Cyclohexan
Diäthyläther [2]) . . .	1,14	—	1,12	1,14	—	—	—
Chlorbenzol [3]) . . .	—	—	1,6	1,56	1,56	1,49	1,57
n-Butylalkohol . . .	1,66	1,29—1,65 [4])	—	1,74	—	—	—
Aceton [2])	2,84	—	2,71	2,71	2,82	—	—
Essigsaures Propyl [2])	—	1,78	—	1,78	1,91	—	—
Chlorwasserstoff . .	1,03	—	—	1,28 [5])	1,32	—	1,32

[1]) Besitzen die Lösungsmittelmoleküle (z. B. CCl_4) starke Bindungsmomente, so können diese kleine zusätzliche Momente induzieren und damit das Gesamtmoment ändern.

[2]) Vgl. auch K. L. Wolf u. O. Fuchs im Handb. d. Stereochemie von Freudenberg.

[3]) H. Müller, Phys. ZS. **33**, 731, 1932.

[4]) C. P. Smyth u. W. N. Stoops, Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 3312, 1929.

[5]) F. Fairbrother, Journ. Chem. Soc. London 1932, S. 43.

Es ist möglich, daß diese Abweichungen mit der Richtungsabhängigkeit des am Dipolmolekül angreifenden inneren Feldes zusammenhängen. Diese Abhängigkeit des *inneren* Feldes von der Orientierung des Moleküls zum *äußeren* Felde, die wir im Verlauf dieser Arbeit als die „*Anisotropie*" des inneren Feldes bezeichnen wollen, ergibt sich im Prinzip schon aus der Tatsache, daß die Lösungsmittelmoleküle geordnet um das Dipolmolekül verteilt sind. Betrachten wir z. B. ein Nitrobenzolmolekül in einer verdünnten Lösung, so kommt es für die Einstellung nur auf das innere Feld F_1 in Richtung des Momentes an. Es ist durchaus möglich, daß diese Komponente und damit auch das beobachtete mittlere Moment $\overline{m} = \frac{\mu^2}{3kT} F_1$ in den einzelnen Lösungsmitteln merklich verschieden ist (vgl. auch die in § 5 besprochene Raman-Krishnansche Theorie des „anisotropen Polarisationsfeldes", die diese Anisotropie allerdings auf eine andere Ursache, nämlich auf die asphärische Form des Moleküls zurückführt). Eine Entscheidung dieser Frage ist nur durch sorgfältige Messungen der Orientierungspolarisation verschiedener Moleküle in verschiedenen Lösungsmitteln und am Dampfe möglich.

§ 4. Der Depolarisationsgrad bei der molekularen Lichtzerstreuung in Flüssigkeiten. In der Annahme, daß dem Einzelmolekül auch in der Flüssigkeit eine charakteristische Anisotropie zugeschrieben werden könne, und daß die Moleküle vollkommen ungeordnet verteilt seien, daß die Flüssigkeit sich also wie ein Gas verhalte, hat Ramanathan[1]) folgende Beziehung zwischen der Anisotropie des Einzelmoleküls

$$\delta^2 = \frac{(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2}{2[b_1 + b_2 + b_3]^2} \tag{4}$$

und dem in Flüssigkeiten gemessenen Depolarisationsgrad Δ abgeleitet:

$$\Delta = \frac{6\delta^2}{\frac{5RT\beta N}{N_L} + 7\delta^2}. \tag{5}$$

Dabei bedeuten b_1, b_2, b_3 die Hauptpolarisierbarkeiten, N_L die Loschmidtsche Zahl, N die Zahl pro Kubikzentimeter, β die Kompressibilität und R die allgemeine Gaskonstante. Aus (5) berechnet sich

$$\delta^2 = \frac{5RT\beta N}{N_L} \cdot \frac{\Delta}{6 - 7\Delta}\,^2). \tag{6}$$

[1]) K. R. Ramanathan, Ind. Journ. Phys. **1**, 420, 1927.

[2]) Diese Formel geht natürlich bei idealen Gasen wegen $\beta = 1/p$ und $\frac{RT\beta N}{N_L} = 1$ in die bekannte Beziehung $\delta^2 = \frac{5\Delta}{6 - 7\Delta}$ über.

Es zeigt sich nun vor allem nach den Untersuchungen von Rao[1]), daß die nach (6) berechnete Anisotropie δ^2 bei Flüssigkeiten, auch bei dipollosen, fast immer wesentlich, nämlich zwei- bis viermal kleiner ist[2]), als die aus den Beobachtungen an Dämpfen mittels (6) berechnete Anisotropie, die wir zur besseren Unterscheidung mit δ_0^2 bezeichnen wollen. Daß diese Abweichungen mit dem Ordnungszustand in Flüssigkeiten zusammenhängen, folgt aus den Untersuchungen Raos[3]), der für eine Reihe von Substanzen wie Pentan, Hexan, Äthyläther usw. in einem weiten Bereiche die Temperaturabhängigkeit des Depolarisationsgrades bestimmt und daraus mittels (3) δ_n^2 berechnet hat. Aus seinen Resultaten, die in Tabelle 7 zusammengestellt sind, ergibt sich nämlich, daß δ_n^2 mit wachsender Temperatur sehr rasch ansteigt und sich dem Normalwert des Dampfes δ_0^2

Tabelle 7.

Temperaturabhängigkeit der optischen Anisotropie in Flüssigkeiten $\delta_n^2 \cdot 10^3$.

Temperatur	n-Pentan	n-Hexan	Äthyläther	Methylacetat
30 °C	3,3	3,1	3,7	11,3
50	—	3,8	4,7	14,0
60	6,3	—	—	—
80	8,8	4,6	—	—
100	9,8	5,2	9,1	17,1
120	10,3	6,1	14,3	17,6
140	10,3	7,1	18,1	18,1
150	10,4	—	22,7	—
160	10,8	7,7	23,8	18,4
170	(16,4)	—	24,5	—
180	(24,8)	7,8	25,6	18,5
190	—	—	—	—
200	—	11,4	—	18,6
210	—	—	—	18,6
220	—	12,3	—	(20,2)
230	—	(40,6)	—	(49,2)
$T_K =$	197,9°	234,5°	194°	233,7°
$\delta_0^2 \cdot 10^3 =$	11,8	12,7	23,3	18,2

immer mehr nähert, um ihn schließlich einige zehn Grade unterhalb der kritischen Temperatur zu erreichen. Es ist dabei zu beachten, daß die Messungen in nächster Nähe der kritischen Temperatur sehr schwierig und unzuverlässig sind, so daß dem scheinbar vergrößerten Werte, wie von den Autoren selbst betont wird, keine Bedeutung zuzumessen ist.

[1]) J. Ramakrishna-Rao, Ind. Journ. Phys. **2**, 61, 1927.

[2]) Eine Ausnahme bilden die Fettsäuren.

[3]) S. Ramachandra Rao, Ind. Journ. Phys. **2**, 7, 1927; vgl. auch J. Cabannes, La diffusion de la lumière. Paris 1929.

Aus diesem Tatbestand schließen wir, daß wir auch aus dem Depolarisationsgrad einer Flüssigkeit die optische Anisotropie mittels der molekularen Theorie, Formel (6), berechnen können, sobald nur die Abstände der Moleküle so groß geworden sind, daß wir es mit einer ungeordneten Verteilung der Moleküle hinsichtlich ihrer Achsenlagen zu tun haben.

§ 5. Kerreffekt und Assiozation. Nachdem wir in den vorhergehenden Abschnitten gesehen haben, wie sich der Ordnungszustand einer Flüssigkeit auf die Molekularrefraktion, die Orientierungspolarisation und den Depolarisationsgrad auswirkt, wollen wir jetzt zeigen, daß es nach dem bis heute vorliegenden Beobachtungsmaterial sehr wahrscheinlich ist, daß auch bei der Kerrkonstanten die Abweichungen von der Langevin-Bornschen Flüssigkeit zurückzuführen sind. Das ist auch infolge der Analogie, vor allem zwischen Kerreffekt und Depolarisationsgrad, von vornherein zu erwarten.

Untersucht man die Druckabhängigkeit der Kerrkonstanten, so ergibt sich aus den Messungen von Lyon[1]) sowie aus denen von Stevenson und Beams[2]) an CO_2 in einem Druckbereich zwischen 10 und 50 Atm., daß in Übereinstimmung mit der Theorie (siehe A. I) der Ausdruck

$$K\left(\frac{n}{n^2+2}\right)^2\left(\frac{1}{\varepsilon+2}\right)^2$$

der Dichte proportional ist. Die Versuche sind allerdings nicht so genau, um sicher entscheiden zu können, ob systematische Abweichungen von wenigen Prozenten schon hier vorhanden sind oder nicht.

Es zeigt sich also, daß, ähnlich wie bei der Molekularrefraktion, beträchtliche Verdichtungen, hier auf das etwa 80fache der Dichte bei 760 mm und 0°, ohne Einfluß auf die molaren Kerrkonstanten sind. Gehen wir aber zum flüssigen Zustand bei Zimmertemperatur über, was einer Kompression auf das einige Hundertfache der Dichte bei Atmosphärendruck entspricht, so sind bei allen bisher untersuchten dipollosen Substanzen die molaren Kerrkonstanten beträchtlich, nämlich zwei- bis fünfmal kleiner (siehe Tabelle 5 in der vorhergehenden Arbeit). Diese Analogie zu dem Verhalten der Molekularrefraktion[3]) legt es sehr nahe, die Abweichungen zwischen den beobachteten und den nach Langevin berechneten Kerrkonstanten mit dem Ordnungszustande der Moleküle, wie er bei dichter

[1]) N. Lyon, ZS. f. Phys. **28**, 287, 1924.

[2]) E. C. Stevenson u. J. W. Beams, Phys. Rev. **38**, 133, 1931.

[3]) Der Unterschied gegen die Molekularrefraktion ist nur ein quantitativer, indem bei dieser im Falle dichter Packung die Abweichungen nur wenige Prozent ausmachen.

Packung auftritt, in Zusammenhang zu bringen. Messungen im Übergangsgebiet flüssig–gasförmig und in der Nähe der kritischen Temperatur, die sehr aufschlußreich wären, fehlen noch ganz, sind aber im hiesigen Institut im Gange. Erst auf Grund solcher Untersuchungen wird man mit Sicherheit entscheiden können, ob die Abweichungen von der Langevin-Bornschen Theorie schon bei Verdichtungen, wo die Molekülachsen noch völlig regellos verteilt sind, auftreten oder erst dann, wenn ein gewisser Ordnungszustand der Moleküle vorhanden ist. Bevor diese Frage geklärt ist, ist es nicht möglich, aus dem Verlauf der Kerrkonstanten mehr als ganz allgemeine Schlüsse auf die Assoziation der Moleküle zu ziehen.

Wie kompliziert die Verhältnisse liegen, erkennt man auch aus der schon in der vorhergehenden Arbeit erwähnten Tatsache, daß die molare Kerrkonstante eines Dipolstoffes in den einzelnen Lösungsmitteln trotz ähnlicher Dielektrizitätskonstanten derselben so sehr verschieden ist. Wir schließen daraus, daß der Ordnungszustand in der Umgebung des auch anders als in der Umgebung eines Lösungsmittelmoleküls, d. h. der Lösungsmittelmoleküle untereinander ist. Wir können also keineswegs erwarten, daß bei hinreichender Verdünnung, etwa von Nitrobenzol in Heptan, das innere Feld am Orte eines Nitrobenzolmoleküls dasselbe ist wie innerhalb des reinen Lösungsmittels. Es scheint uns daher auch verfrüht, aus dem Gang der molaren Kerrkonstanten mit der Konzentration jetzt schon auf bestimmte Assoziationstypen zu schließen, so wie Briegleb[1]) das versucht. Einige der von Briegleb angenommenen Assoziationskomplexe sind schon aus anderen Gründen durchaus plausibel, es ist aber vorläufig nicht möglich, als Beweis für ihr Vorkommen den Verlauf der molaren Kerrkonstanten heranzuziehen[2]).

Auch die anomale Temperaturabhängigkeit der Kerrkonstanten (s. A. I) deutet darauf hin, daß in völliger Analogie zu den Verhältnissen beim Depolarisationsgrad die Kerrkonstante in der Gegend der kritischen Temperatur dem von der Langevinschen Theorie geforderten normalen Wert zustrebt, läßt uns also schon jetzt vermuten, daß die Abweichungen der Kerrkonstanten wesentlich auf den Ordnungszustand zurückzuführen sind, und daß die Kerrkonstante normal wird, sobald die Dichte- und Temperaturverhältnisse es ermöglichen, daß in der Flüssigkeit oder in der Lösung völlig ungeordnete Verteilung der Molekülachsen herrscht.

[1]) G. Briegleb, ZS. f. phys. Chem. (B) **16**, 249, 1932.

[2]) Dagegen scheint uns das dort genannte Beispiel der Assoziation zweier Toluolmoleküle schon deshalb recht unwahrscheinlich, weil die Assoziation zweier Toluolmoleküle vor allem durch den Dispersionseffekt und nur sehr wenig durch die Dipolanziehung bestimmt wird.

Diese Annahme, die wir zunächst als besonders einfache und natürlich noch weiter zu prüfende Arbeitshypothese den weiteren Untersuchungen der Kerrkonstanten in Flüssigkeiten und Lösungen als Funktion von Druck und Temperatur zugrunde legen wollen, ist sicher nicht streng richtig.

Betrachten wir nämlich eine Flüssigkeit aus völlig isotropen, also kugelsymmetrischen Molekülen, so stellt jede momentane Konfiguration benachbarter Moleküle wegen der Wechselwirkung der induzierten Dipole ein anisotropes System dar (vgl. Anm. 2 auf S. 477), das also eine merkliche Depolarisation der Streustrahlung ergibt. Dieser Effekt, der von Gans[1]) theoretisch behandelt worden ist, gibt also auch bei völliger Isotropie des Einzelmoleküls und bei völlig ungeordneter Verteilung einen von Null verschiedenen Depolarisationsgrad bzw. eine endliche Kerrkonstante. Man kann also aus der bloßen Tatsache einer endlichen Kerrkonstanten oder eines endlichen Depolarisationsgrades des flüssigen Tetrachlorkohlenstoffs nicht auf eine Anisotropie oder Unsymmetrie des einzelnen CCl_4-Moleküls schließen, wie das immer wieder getan wird. Für den Depolarisationsgrad einer aus lauter isotropen Molekülen bestehenden Flüssigkeit findet Gans[2])

$$\Delta = \frac{8\gamma^2 \pi N}{5\sigma^3},$$

wo N die Zahl der Moleküle pro Kubikzentimeter und σ den Abstand bedeutet, bis auf den die Mittelpunkte zweier Moleküle sich höchstens nähern können. Setzen wir für σ den Durchmesser[3]) des CCl_4-Moleküls ein, so ergibt sich für $\sigma = 5{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm $\Delta = 0{,}02$, während $\Delta = 0{,}05_5$ beobachtet ist. Es muß also noch ein anderer Effekt vorliegen. Als solcher kommt vor allem eine Assoziation, eine gegenseitige Orientierung der CCl_4-Moleküle in Frage, wie sie sich ja auch aus den Röntgenuntersuchungen von Menke ergibt (siehe § 1). Diese Assoziation ist vielleicht dadurch begünstigt, daß die Wirkungssphäre des Moleküls zwar Kugelsymmetrie besitzt, aber keine Kugel darstellt. Jedenfalls läßt sich die verhältnismäßig große, bei der Flüssigkeit beobachtete Kerrkonstante nicht durch eine entsprechende optische Anisotropie des Moleküls selbst erklären, da sich aus den Messungen

---

[1]) R. Gans, Ann. d. Phys. **62**, 331, 1920.

[2]) In einer früheren Arbeit des einen von uns, H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **63**, 533, 1930 steht im Nenner irrtümlicherweise noch der Faktor n^4. Da damals ein zu kleiner Wert für σ benutzt wurde, ergab sich für Δ ungefähr derselbe Wert, nämlich 0,015.

[3]) Aus der dichtesten Kugelpackung in Flüssigkeiten folgt $\sigma = 6{,}1 \cdot 10^{-8}$ cm und aus der inneren Reibung des Gases finden E. H. Sperry und E. Mack, Journ. Amer. Chem. Soc. **54**, 888, 1932, $\sigma = 4{,}7 \cdot 10^{-8}$ cm. Wir benutzen den Mittelwert $\sigma = 5{,}4 \cdot 10^{-8}$ cm.

des einen[1]) von uns am Dampfe des CCl_4 ergibt, daß die Anisotropie des CCl_4-Moleküls entweder Null oder ganz außerordentlich klein ist.

Bei stark anisotropen Molekülen wird man bei völliger Unordnung der Molekülachsen erwarten dürfen, daß im Mittel die Wirkung der zu einer größeren Kerrkonstante führenden Konfigurationen gerade durch diejenigen kompensiert wird, die allein eine kleinere Kerrkonstante ergeben würden. Sobald wir dagegen eine geordnete Verteilung haben, überwiegen im allgemeinen, wie sich aus der im Vergleich zur einfachen Theorie zu kleinen Kerrkonstanten ergibt, diejenigen Konfigurationen, die eine geringere Anisotropie ergeben. In vielen Fällen, z. B. bei langgestreckten Molekülen, ist das schon anschaulich einzusehen. Betrachten wir z. B. zwei parallel ausgerichtete, nebeneinander liegende, lange Moleküle, also die Konfiguration I der Fig. 1, so stellt diese wegen der wechselseitigen Induktion ein weniger anisotropes Gebilde als das Einzelmolekül dar, während die Anordnung II der Fig. 1 eine größere Anisotropie ergibt[2]). Selbstverständlich kommen in Wirklichkeit alle möglichen Konfigurationen vor, so daß, wie schon früher von dem einen[3]) von uns betont worden

[1]) Die endgültige Entscheidung der Frage, ob das CCl_4-Molekül völlig isotrop ist oder ob noch eine geringe Anisotropie vorhanden ist, etwa wegen der verschiedenen Massen der Chloratome oder aus anderen Gründen, läßt sich nur aus sorgfältigen Untersuchungen der Polarisation und Feinstruktur der Rayleighlinie und der totalsymmetrischen Ramanschwingungslinie entscheiden. Die bis heute vorliegenden Polarisationsmessungen von S. Bhagavantam, Ind. Journ. **7**, 79, 1932 und S. Venkatesvaran, Phil. Mag. **15**, 263, 1933 sind nicht genau genug, um die optische Anisotropie des Moleküls zu beweisen. Außerdem haben beide Autoren nur bei Flüssigkeiten beobachtet, wo schon wegen der Wechselwirkung benachbarter Moleküle die Rayleighlinie verbreitert und an den Rändern depolarisiert sein kann. Vgl. H. A. Stuart, Ergebn. d. exakt. Naturw. **10**, 159, 1931.

[2]) Es handelt sich also um denselben Induktionseffekt, der von Silberstein zur Erklärung der optischen Anisotropie eines aus isotropen Atomen aufgebauten Moleküls herangezogen wurde (vgl. z. B. H. A. Stuart, Ergebn. d. exakt. Naturw. **10**, 159, 1931) und der wohl zuerst von K. Ramanathan, Proc. Ind. Ass. Cult. Sci. **8**, 181, 1923, auf die Wechselwirkung von Molekülen angewandt wurde. Betrachten wir also zwei Moleküle, bei denen, wie es meist der Fall ist, die Achse größter Polarisierbarkeit in die Längsrichtung des Moleküls fällt, so stellt die Konfiguration I (siehe Fig. 1) wegen der Wechselwirkung der vom äußeren Felde E in den einzelnen Molekülen induzierten Momente ein Gebilde dar, das eine kleinere Anisotropie als das einzelne Molekül besitzt. Wirkt nämlich das Feld in Richtung 1, so ist die Polarisierbarkeit des Doppelmoleküls in Richtung $1\,b_1'$ kleiner als das Doppelte der Polarisierbarkeit b_1 und die Polarisierbarkeit in Richtung $2\,b_2'$ größer als das Doppelte von b_2. Die Anisotropie des Doppelmoleküls $\frac{b_1' - b_2'}{\gamma'}$ ist also kleiner als $\frac{b_1 - b_2}{\gamma}$. Im Falle der Konfiguration II ist das gerade umgekehrt.

[3]) H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **63**, 553, 1930.

ist, die bei der Flüssigkeit beobachtete Anisotropie einen sehr komplizierten und vor allem temperaturabhängigen Mittelwert darstellt.

Betrachtet man dagegen die mittlere Polarisierbarkeit γ solcher Doppelmoleküle, so ergibt sich aus Rechnungen von Ramanathan[1]), daß diese nur sehr wenig von dem Wert abweichen, den wir bei verschwindender Wechselwirkung erhalten würden. Man versteht so auch theoretisch, daß die Assoziation vor allem die Anisotropie und nur sehr wenig den Mittelwert der Polarisierbarkeit, d. h. die Molekularrefraktion, beeinflußt.

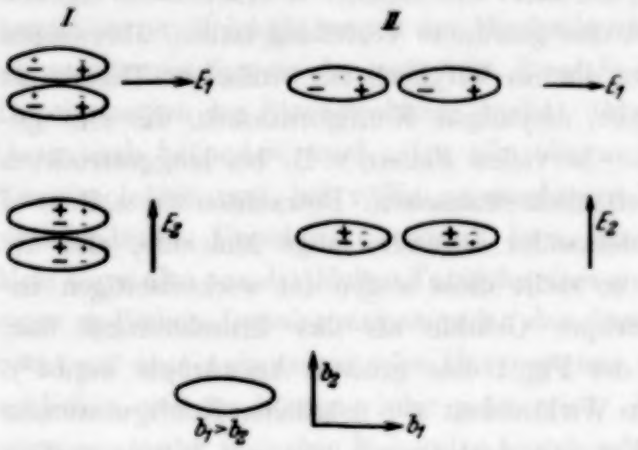


Fig. 1.

Um Mißverständnissen vorzubeugen, wollen wir das noch etwas anders formulieren. Die mittlere Polarisierbarkeit sowie die optische Anisotropie, also das optische Polarisationsellipsoid eines Moleküls, sind vom Aggregat- und Ordnungszustand unabhängige Molekülkonstanten[2]). Es gilt also z. B. für das mittlere induzierte Moment die Gleichung $\mu_i = \gamma F$. Dagegen hängt das am einzelnen Molekül angreifende *innere* Feld F von der Wechselwirkung mit der Umgebung, also vom Ordnungszustand der Moleküle ab, und damit wird auch das unter der Wirkung des *äußeren* Feldes $E = 1$ mittlere induzierte Moment, sowie vor allem das in den einzelnen Richtungen des Moleküls induzierte Moment vom Ordnungszustand mitbestimmt. Da aber der Mittelwert dabei nur wenig beeinflußt wird, bleibt die Gleichung

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\varrho} = \frac{4\pi}{3} N \gamma,$$

[1]) K. Ramanathan, Proc. Ind. Ass. Cult. Sci. **8**, 181, 1923.

[2]) Es spricht jedenfalls bis heute kein zwingender Grund gegen diese Annahme. In der ersten Arbeit des einen von uns (ZS. f. Phys. **63**, 533, 1930) war die Frage, ob die Molekülkonstanten γ_1, b_1, b_2 und b_3 selbst in der Flüssigkeit eine Änderung erfahren, noch offen gelassen worden. Bei Molekülen mit frei drehbaren Gruppen kann das mittlere optische Polarisationsellipsoid im gasförmigen Zustande natürlich anders sein als in der Flüssigkeit, da die freie Drehbarkeit im flüssigen Zustande anders als im Gaszustande eingeschränkt sein kann.

die ja auf der Voraussetzung $F = E\left(\frac{n^2+2}{3}\right)$ beruht, noch mit sehr großer Annäherung gültig (die Abweichungen betragen nur wenige Prozente). Dagegen ist es wegen unserer Unkenntnis der Anisotropie des inneren Feldes nicht mehr möglich, die Kerrkonstante mittels molekularer Größen, also mit Hilfe der Langevin-Bornschen Formel als Funktion der Zahl der Moleküle pro Kubikzentimeter und der einzelnen Polarisierbarkeiten auszudrücken.

Einen Versuch, die Anisotropie des inneren Feldes zu berücksichtigen und damit die Theorie zu verbessern, haben im Anschluß an Lundblad[1]) Raman und Krishnan[2]) unternommen. Ihre Theorie vermag jedoch, wie wir zeigen werden, den Verhältnissen nicht gerecht zu werden und steht mit den Beobachtungen in vollkommenem Widerspruch. Die Anisotropie des inneren Feldes soll nach Raman und Krishnan dadurch entstehen, daß die sonst als *vollkommen ungeordnet* angenommenen Moleküle auf einen Hohlraum ellipsoidischer Gestalt einwirken, dessen Begrenzungsfläche mit der Oberfläche des Moleküls, also mit seiner Wirkungssphäre zusammenfallen soll (auch bei Raman und Krishnan wird dem Molekül in der Flüssigkeit die optische Anisotropie des freien Moleküls im Gaszustande zugeordnet).

Es ergibt sich dabei, daß das in Richtung der größten Achse dieses molekularen Hohlraumes wirkende Feld F_1 kleiner ist als der Mittelwert des inneren Feldes $F = E\left(1 + \frac{4\pi}{3}\varkappa\right)$[3]), während das senkrecht dazu wirkende Feld größer ist. Fällt nun, wie das meistens der Fall ist, die Achse größter Polarisierbarkeit in die Richtung der größten Ausdehnung des Moleküls, so wird das in dieser Richtung induzierte Moment $b_1 \cdot F_1$ kleiner als $b_1 \cdot E\left(1 + \frac{4\pi}{3}\varkappa\right)$, und das senkrecht dazu induzierte Moment $b_2 \cdot F_2$ größer als $b_2 \cdot E\left(1 + \frac{4\pi}{3}\varkappa\right)$. Die Differenz der induzierten Momente wird also kleiner, womit die beobachtete Abnahme der Anisotropie und der Kerrkonstanten qualitativ erklärt zu sein scheint. Der Mittelwert der induzierten Momente dagegen weicht nur sehr wenig vom Werte

---

[1]) R. Lundblad, Optik der dispergierenden Medien. Upsala 1920.

[2]) C. V. Raman u. K. L. Krishnan, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 1, 1927.

[3]) $\varkappa$ bedeutet die mittlere elektrische Suszeptibilität; $\varkappa = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi}$.

$\gamma \cdot E\left(1+\frac{4\pi}{3}\varkappa\right)$ ab. Man erkennt übrigens aus den Formeln sehr schön, wie jede Modifikation des Ansatzes für das innere Feld sowie die Dimensionen des molekularen Hohlraumes die Molekularrefraktion nur um Prozente, die Kerrkonstante dagegen sehr stark beeinflussen.

Raman und Krishnan haben ihre Theorie an Benzol und Pentan geprüft und fast quantitative Übereinstimmung gefunden. Ihre Beweisführung ist aber wegen der genannten Empfindlichkeit der Differenzen der induzierten Momente gegenüber Änderungen in den Dimensionen der Wirkungssphäre nicht gerade überzeugend[1]).

Gegen die Raman-Krishnansche Theorie spricht die anomale Temperaturabhängigkeit der Kerrkonstanten und des Depolarisationsgrades in Flüssigkeiten, die wir auf den mit wachsender Temperatur verschwindenden Ordnungszustand der Flüssigkeit zurückgeführt haben.

Vor allem ist es aber nach der Raman-Krishnanschen Theorie ganz unverständlich, wie der Depolarisationsgrad und voraussichtlich auch die Kerrkonstante in der Gegend der kritischen Temperatur, wo die Dichte nur etwa dreimal kleiner als oberhalb des Schmelzpunktes ist, den von der Langevinschen Theorie geforderten Wert annehmen können. Bei diesen Dichten muß ja das am Molekül angreifende Feld nach Raman-Krishnan noch sehr stark anisotrop sein, kann also unmöglich einen normalen Depolarisationsgrad ergeben. Also gerade da, wo die Voraussetzungen der Raman-Krishnanschen Theorie (völlige Unordnung) überhaupt erst erfüllt sind, versagt die Theorie völlig. Man kann also die Anisotropie des inneren Feldes nicht durch die asphärische Form der Wirkungssphäre der Moleküle erklären[2]). Wir vermuten vielmehr, daß diese in erster Linie auf den Ordnungszustand der Moleküle zurückzuführen ist (vgl. § 3).

Das Versagen der Raman-Krishnanschen Theorie scheint uns auch ein Hinweis darauf zu sein, daß man beim Gebrauch von Vorstellungen, wie sie für eine Kontinuumstheorie charakteristisch sind, bei Flüssigkeiten

---

[1]) Aus den damals bekannten Röntgendaten berechnen Raman und Krishnan die Wirkungssphäre von Benzol und Pentan und finden mit diesen Zahlen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Beobachtungen. Später berechnet Krishnan [Proc. Roy. Soc. London (A) **126**, 155, 1930] mittels derselben Theorie beim Benzol die Änderung der Molekularrefraktion beim Übergang Dampf—Flüssigkeit. Dabei benutzt er etwas andere Werte für die Dimension der Wirkungssphäre. Berechnet man nun mit diesen Werten die Kerrkonstanten nach der Raman-Krishnanschen Theorie, so wird die berechnete Kerrkonstante etwa dreimal (!) kleiner als die beobachtete.

[2]) Es soll damit nicht gesagt sein, daß der von Raman-Krishnan angenommene Effekt überhaupt nicht vorhanden ist.

und Lösungen, bei denen die Diskontinuität der polarisierten Umgebung von derselben Größenordnung wie der zu polarisierende Hohlraum ist, sehr vorsichtig sein muß, sobald es sich um mehr als eine ganz summarische Mittelung handelt, wie sie für die Ableitung der Lorentz-Lorenzschen Beziehung genügt. Mit größerem Rechte würde man solche Vorstellungen auf kolloidale Teilchen in einem indifferenten Lösungsmittel anwenden.

Fassen wir das Ergebnis der in §§ 3 bis 5 durchgeführten Vergleiche zusammen, so können wir die Größen der Molekularrefraktion, der Orientierungspolarisation, des Depolarisationsgrades und der Kerrkonstanten hinsichtlich ihrer Abhängigkeit vom inneren Felde und ihres Verhaltens gegenüber Assoziationserscheinungen in folgender Weise klassifizieren.

I. Molekularrefraktion in Flüssigkeiten und Lösungen: linear vom inneren Felde, und zwar von dessen Mittelwert abhängig; sehr unempfindlich gegen Dipolassoziation und Ordnungszustand in Flüssigkeiten.

II. Orientierungspolarisation: linear vom inneren Felde, und zwar von der „Anisotropie" desselben abhängig; sehr empfindlich gegen Dipolassoziation, aber in verdünnten Lösungen nur wenig empfindlich gegenüber einer geordneten Verteilung der Lösungsmittelmoleküle in der Umgebung des Dipolmoleküls.

III. und IV. Depolarisationsgrad und Kerrkonstante: quadratisch vom inneren Felde, und zwar von der Anisotropie desselben abhängig; sehr empfindlich gegen Assoziation, auch schon gegenüber dem Ordnungszustand in Lösungen und dipollosen Flüssigkeiten.

Schluß. Aus den Ausführungen der einzelnen Abschnitte ergibt sich, daß bei der Molekularrefraktion und der Orientierungspolarisation die Abweichungen der Beobachtungen von der molekularen Lorentz-Lorenzschen bzw. Debyeschen Theorie im wesentlichen auf den Ordnungszustand in der Flüssigkeit zurückgehen, und daß die Dichte nur von indirektem Einfluß ist, indem nämlich von einer gewissen Dichte ab der mittlere Abstand der Moleküle so klein wird, daß schon aus räumlichen Gründen eine ungeordnete Verteilung der Molekülachsen nicht mehr möglich ist.

Auch beim Kerreffekt deuten die bisherigen Beobachtungen darauf hin, daß die Abweichungen von der Langevin-Bornschen Theorie vor allem durch den Ordnungszustand der Flüssigkeit bedingt sind. Zur endgültigen Entscheidung dieser Frage müssen allerdings noch die Messungen der Kerrkonstanten im Übergangsgebiet flüssig–gasförmig, d. h. in der Gegend der kritischen Temperatur, abgewartet werden. Aus solchen Messungen, die im hiesigen Institut im Gange sind, wird sich auch ergeben, in welcher

Richtung die Langevin-Bornsche Theorie des Kerreffektes erweitert werden muß. Die von Raman-Krishnan vorgeschlagene Theorie des anisotropen Polarisationsfeldes ist in ihrer jetzigen Form jedenfalls unbrauchbar. Erst wenn diese Fragen geklärt sind, wird man bei der näheren Untersuchung der Assoziation in Flüssigkeiten und Lösungen auch den Kerreffekt als wirksames Hilfsmittel einsetzen können.

Herrn Professor Gans möchten wir auch an dieser Stelle für manche anregende Diskussion herzlich danken.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ist der eine von uns, Volkmann, zu Dank verpflichtet.

Königsberg i. Pr., II. Physikalisches Institut, 22. April 1933.

Über Versuche zur Begriffsfestsetzung der Dauerstandfestigkeit.

Von **H. Juretzek** und **F. Sauerwald** in Breslau.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Mai 1933.)

Ermittlung der Dauerstandfestigkeit aus der Kurve der Dehngeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Belastung.

In der Materialprüfungstechnik müssen häufig konventionelle Festsetzungen einigermaßen willkürlicher Art über die Festigkeitsgrößen getroffen werden, ehe es gelingt, die physikalisch eindeutig gegebenen, natürlichen Festigkeitsbegriffe auf Grund besserer Einsicht zu gewinnen[1]). Auch die Entwicklung der Dauerstandfestigkeit ist nicht frei von den Schwierigkeiten geblieben, die sich daraus ergeben, daß man möglichst bald zu einem passenden Prüfverfahren kommen muß, aber in der Erkenntnis der wirkenden Zusammenhänge noch nicht genügend fortgeschritten ist. Solange man den maßgebenden physikalischen Gesichtspunkt noch nicht gefunden hat, macht sich bei der Zahl der konventionellen Vorschläge naturgemäß eine große Mannigfaltigkeit bemerkbar, über die zu urteilen außerordentlich schwer ist. Bei der Dauerstandfestigkeit sind es meist bestimmte Größen der Dehngeschwindigkeit, die entweder überhaupt nicht oder zu gewissen Zeiten nicht überschritten werden sollen, wenn das Material noch als dauerstandfest bezeichnet werden soll. Wegen der in- und ausländischen Literatur sei hier auf die grundlegenden Arbeiten des Kaiser Wilhelm-Instituts für Eisenforschung[2]) hingewiesen. Außer einer bestimmten Größe der Dehngeschwindigkeit wird auch noch die Festsetzung eines Mindestmaßes der bleibenden Dehnung[3]) für notwendig gehalten. Im folgenden soll nun über einen Versuch berichtet werden, demgegenüber eine Größe für die Dauerstandfestigkeit zu finden, die sich aus dem Experiment ohne Konvention ergibt.

Die an sich natürliche Definition der Dauerstandfestigkeit wäre, daß Dauerstandfestigkeit die Belastung ist, die nach einem zur Ruhe kommenden Fließen dauernd ertragen werden kann. Die genannte Definition kann zum Ausgangspunkt von Experimenten gemacht werden, und in der Tat müssen

---

[1]) Konventionelle und rationelle Festigkeitsbegriffe vgl. F. Sauerwald, Lehrbuch der Metallkunde. Berlin, Springer, 1929. S. 69 u. 89.

[2]) Zuletzt A. Pomp, W. Enders u. W. Höger, Abhandlung 199 und 215.

[3]) Zuletzt E. Siebel u. M. Ulrich, ZS. d. Ver. d. Ing. **76**, 659, 1932.

Versuche darüber, ob und wann bei sehr langen Zeiten das Fließen auftritt, bei den einzelnen Materialien ausgeführt werden und sind auch ausgeführt. Das Verfahren stößt jedoch genau wie das analoge bei der Wechselbeanspruchung auf große Schwierigkeiten, da das absolute Zuruhekommen infolge der immer vorhandenen Versuchsfehler grundsätzlich schwer festzustellen ist, immer die Möglichkeit der Einwirkung der noch nicht genau definierten gröberen und feineren Kristallbaufehler vorliegt und die Beobachtungszeit ungebührlich lang wird. Immerhin gelingt es zweifellos, die Dauerstandfestigkeit zwischen zwei Belastungen einzugabeln, die untere Grenze gewährleistet sicher ein Zuruhekommen des Fließens, die obere führt sicher zu dauernder Deformation.

Die Suche nach andersartigen Verfahren ist grundsätzlich identisch mit der nach der Anwendung kürzerer Zeiten. Bei der schon weiter fortgeschrittenen Untersuchung der Dauerwechselfestigkeit hat nun dies Suchen nach anderer, insbesondere kürzerer Anlage des Experiments gerade zu einer Erkenntnis über das Wesen der Dauerfestigkeit geführt, die die ganze Frage wesentlich gefördert hat. Die Belastung oberhalb der Dauerfestigkeit, wie diese bei möglichst lang dauernden Versuchen immerhin wenigstens in Grenzen eingeschlossen werden konnte, führt nämlich immer von vornherein zu wesentlich größeren plastischen Verformungen als eine Belastung unterhalb der Dauerfestigkeit. Das Versagen der Werkstoffe bei dauernder Beanspruchung tritt dann auf, wenn die erzwungene Arbeitsaufnahme ein gewisses Maß überschreitet. Ob dies bei einer bestimmten Belastung auftritt oder nicht, ist schon bei einer relativ kurzen Beanspruchung festzustellen, und diese Tatsache bildet ja die Grundlage für alle abgekürzten Verfahren der Feststellung der Dauerwechselfestigkeit. Es zeigt sich nun, daß eine analoge Erscheinung auch bei der Dauerstandfestigkeit vorliegt. Trotzdem sie an sich schon bekannt ist, ist sie merkwürdigerweise zur Definition der Dauerstandfestigkeit noch nicht herangezogen.

1. Dauerstandfestigkeit und Abhängigkeit der Dehnungsgeschwindigkeit von der Belastung. Betrachtet man die Kurven, die bei konstanter Temperatur und nach gleichen Belastungszeiten die Abhängigkeit der Dehnungsgeschwindigkeit von der Belastung darstellen, in einem der vorliegenden Berichte, z. B. bei Pomp und Enders und Höger, so ist ohne weiteres ersichtlich, daß von einer bestimmten Belastung an die Dehnungsgeschwindigkeit viel stärker zunimmt als vorher (Fig. 1). Pomp und Höger zeichnen bereits in diese Kurven die nach den konventionellen Vorschlägen ermittelten Dauerstandfestigkeiten ein, ohne jedoch die Frage nach dem

Zusammenhang zwischen Dauerstandfestigkeit und dem Punkt starker Zunahme der Dehnungsgeschwindigkeit mit der Belastung zu stellen. In der Tat sollte man aber — und das ist der neue Vorschlag[1]) — untersuchen, ob nicht der Punkt, an dem mit steigender Belastung die Dehnungsgeschwindigkeit stark zunimmt, eine besondere physikalische Bedeutung für den Werkstoff hat und als solcher für die Definition der Dauerstandfestigkeit zu verwenden ist. Erinnert man sich der Kurven, die die Dehnung in Abhängigkeit von der Belastung von Einkristallen darstellen, aus denen die Schubspannung errechnet wird und die keineswegs ausgeprägtere Knickpunkte aufweisen als die Kurven der Fig. 1, so wird man in dieser Ziel-

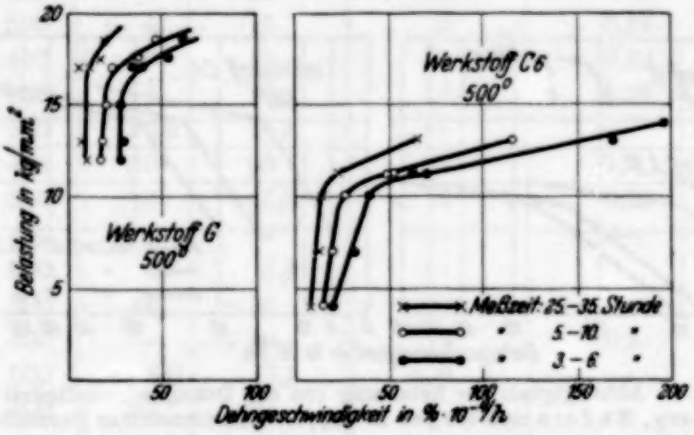


Fig. 1. Abhängigkeit der Belastung von der Dehngeschwindigkeit nach A. Pomp, W. Enders und W. Höger.

setzung bestärkt. Die so in den Vordergrund gestellte Beobachtung bedeutet, daß oberhalb einer gewissen Belastung die Deformation nach einem wesentlich anderen Gesetz verläuft als unterhalb derselben und daß diese Erscheinung das Bestehen einer Dauerstandfestigkeit verursacht.

Am klarsten muß dieser Zusammenhang hervortreten, wenn man in der Lage ist, die Kurven mathematisch zu analysieren. Eine solche Analyse liegt ebenfalls bereits vor und stammt von Norton[2]). Stellt man die Kurven der Fig. 1 auf doppellogarithmischem Papier dar, so erhält man zwei Gerade, ihr Schnittpunkt stellt den gesuchten ausgezeichneten Wert dar (Fig. 2). Es ist nicht gesagt, daß die Darstellung der Belastungs-Dehngeschwindigkeitskurven gerade nach der genannten Funktion erfolgen muß. Sie kann auch als e-Funktion oder nach Potenzreihen entwickelt werden, wichtig

[1]) Eine mehr ins Einzelne gehende Diskussion der zuerst von H. Juretzek aufgeworfenen Frage findet sich in der Breslauer Dissertation von H. Juretzek.

[2]) F. H. Norton, The Creep of steel at high Temperatures. London, Mc Graw-Hill Publishing Co. Ltd., 1929.

ist nur, daß jede solche Darstellung der Kurven sich aus zwei verschiedenen analytischen Funktionen ergibt[1]). Die Berechtigung, den bezeichneten Unstetigkeitspunkt mit der Dauerstandfestigkeit in Zusammenhang zu bringen, ergibt sich natürlich nun erst aus dem Nachweis, daß er mit den bei sehr langen Versuchen ermittelten Belastungen zusammenfällt, bei denen schließlich ein Stillstand des Fließens nach kleinen Dehnungen eintritt. Dieser Nachweis stellt sich sowohl an Hand der vorliegenden Literatur als auch an Hand einer eigenen Versuchsserie folgendermaßen dar.

In Tabelle 1 ist eine möglichst große Anzahl von Dauerstandversuchen ausgewertet. Es sind angegeben die nach dem neuen Vor-

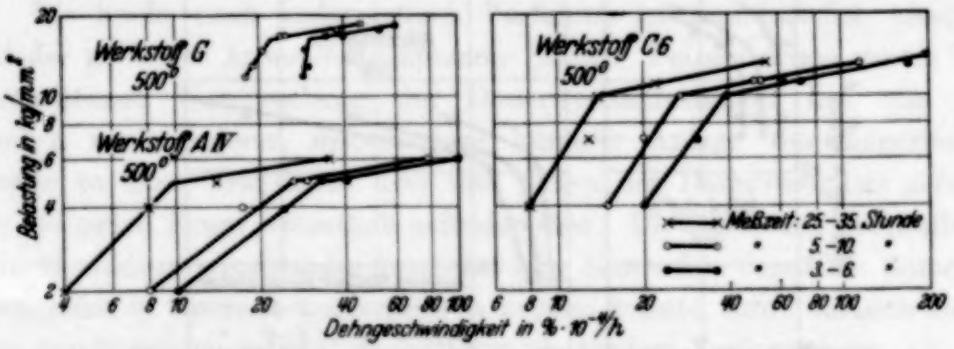


Fig. 2. Abhängigkeit der Belastung von der Dehngeschwindigkeit nach Pomp, Enders und Höger in doppelt logarithmischer Darstellung.

schlag ermittelten Unstetigkeitspunkte, und zwar abgelesen an den nicht logarithmischen und den logarithmischen Kurven, die Dauerstandfestigkeiten aus Langdauerversuchen und diejenigen, die nach dem Vorschlag von Pomp und Enders ermittelt sind. Bevorzugt sind solche Versuche, die auch Angaben über Langdauerversuche enthielten und bei denen möglichst viele Laststufen untersucht waren. Es zeigt sich nun, daß in den untersuchten 16 Fällen, wo Langdauerversuche vorlagen, zehnmal praktische Übereinstimmung zwischen der Last am Unstetigkeitspunkt und der in Langdauerversuchen festgestellten Dauerfestigkeit bestand; fünfmal konnte wenigstens konstatiert werden, daß kein Widerspruch zwischen beiden Werten besteht, hier sind nur obere Grenzwerte für das Ergebnis des Langdauerversuchs zu ermitteln. Einmal ist der nach dem neuen Vorschlag gefundene Wert (J) 1 bis 2 kg/mm² kleiner als der Wert aus dem Langdauerversuch. Dieses Resultat ist durchaus als positiver Hinweis

[1]) Eine Nachprüfung einiger Beispiele, in denen die Kurven als e-Funktionen und mit Hilfe von Potenzreihen dargestellt wurden, ergab den Schnittpunkt praktisch bei derselben Last wie die doppeltlogarithmische Darstellung.

Tabelle 1.

Werkstoff	Temperatur °C	Belastung am Unstetigkeitspunkt direkt kg/mm²	Belastung am Unstetigkeitspunkt logarithmisch kg/mm²	Dauerstandfestigkeit nach Langversuchen kg/mm²	Bleibende Dehnung nach Langversuchen %	Dauerstandfestigkeit nach Pomp und Enders kg/mm²
A_I [1]	400	~ 9	10,5—11	10,5	—	11
A_{II}	400	10	10 —10,5	≦ 12 [5]	—	12,1
„	500	5	5,5	5,5	—	5,3
„	350	—	18	—	—	17,8 [7]
A_{III}	400	~ 13	14	≦ 14,5	~ 0,4	14,2
„	500	—	6	6	< 0,2	6,4
A_{IV}	400	—	~ 12	12,5	0,32	12,4
„	500	~ 4	5	5	0,16	5,2
F	400	20	19	21	0,28	21,3
„	500	10	10	10,5	0,26	10,7
G	500	16,5	16,5	—	—	17,5
J	400	30	30	31,5	1,9	32,2 [7]
„	500	16	15,5	< 18	0,18	19,3 [6]
C_1 [2]	400	8	—	—	—	9,5
„	500	5,8	5,5	—	—	6,0
C_3	300	40	> 36	—	—	40 [7]
„	400	—	~ 12	13	0,2	15
„	500	~ 8,0	7,5	< 9	—	9
C_4	300	37	34	—	—	39 [7]
„	400	16	15—16	—	—	17
„	500	8	8	—	—	8,5
C_6	300	51	—	—	—	48—51 [7]
„	400	16—17	15	≧ 16	< 0,2	20
„	500	10,5	10	10	—	10
Stahlg. E	500	10,5	10	—	—	11
„ G	400	18	18	—	—	18
„ G	500	11	10	—	—	10—14
„ H	400	—	≦ 9	—	—	8,5
„ R	400	~ 30	27	—	—	30
„ R	500	13	12	—	—	11—12,5
Wkst. G [3]	600	—	16	—	—	17 / 14 nach Siebel und Ulrich
„ A [4]	400	—	≦ 10	10,5	—	13

[1]) u. ff. A. Pomp u. W. Höger, l. c.
[2]) u. ff. A. Pomp u. W. Enders, l. c.
[3]) E. Siebel u. M. Ulrich, l. c.
[4]) H. Juretzek, s. unten.
[5]) Wahrscheinlich etwas zu hoch.
[6]) Nach dem Langversuch dürfte dieser Wert sicher zu hoch liegen (siehe Kurve l. c.).
[7]) Dauerstandfestigkeit liegt über 0,2-Grenze.

darauf zu werten, daß eine Beziehung zwischen dem Unstetigkeitspunkt und der Dauerstandfestigkeit besteht.

In den insgesamt untersuchten 32 Fällen besteht 20mal Übereinstimmung mit den Werten nach Pomp und Enders, 12mal nicht. Von den hier nicht übereinstimmenden Fällen müssen zwei deshalb ausgeschieden werden, weil die Dauerstandfestigkeit über der Fließ-(0,2)-Grenze lag, vier deshalb, weil die Werte nach Pomp und Enders mit den Langdauerversuchen nicht sehr gut übereinstimmen. In den übrigen fünf Fällen, wo keine Langdauerversuche vorliegen, sind die Werte nach dem neuen Vorschlag dreimal nur 1 kg/mm², zweimal 2 bis 3 kg/mm² tiefer als nach Pomp und Enders. Nur einmal (F. 400⁰) liegt der neue Wert gleichzeitig 1 bis 2 kg/mm² tiefer als der nach dem Langdauerversuch und dem Vorschlag von Pomp und Enders. Hieraus kann geschlossen werden, daß die Ermittlung der Dauerstandfestigkeit aus dem Unstetigkeitspunkt ein etwas schärferes Kriterium darstellt als der Pomp-Endersche Vorschlag, aber auch aus diesen Vergleichen ergibt sich, daß es sich empfiehlt, diesem Zusammenhang nachzugehen.

2. Versuche mit stufenweiser Belastung eines Probestabes. So einfach es wäre, wenn man zur Bestimmung von absoluten Dehnungsgeschwindigkeiten bei bestimmten Belastungen ein und denselben Probestab bei steigenden Belastungen benutzen könnte, so deutlich hat es sich doch herausgestellt, daß durch eine Vorbelastung die Dehnungsgeschwindigkeit bei einer anderen Belastung beeinflußt wird. Alle Verfahren, bei denen der Absolutwert der Dehnungsgeschwindigkeit benutzt wird, können deshalb eine solche stufenweise Belastung nicht anwenden. Bei dem Verfahren zur Ermittlung der Dauerstandfestigkeit aus dem Unstetigkeitspunkte liegt die Sache jedoch anders. Hier wird ja nur die vergleichsweise starke Zunahme der Dehnungsgeschwindigkeit bei Überschreitung einer bestimmten Belastung zur Ermittlung der Dauerstandfestigkeit benutzt. Es ist hier durchaus von vornherein denkbar, daß eine Verschiebung des Unstetigkeitspunktes zu anderen Lasten nicht eintritt, wenn eine Herabsetzung der Dehnungsgeschwindigkeit durch Vorbelastungen erfolgt. Ob dieser Fall etwa vorliegt, wurde an einer Anzahl von Versuchen festgestellt.

Die Zusammensetzung der untersuchten Werkstoffe ist in Tabelle 2 angegeben. Die Versuche wurden teils in dem Dauerstandfestigkeitslaboratorium des Borsigwerkes ausgeführt[1]), teils im Laboratorium des Lehrstuhls

[1]) Beschreibung vgl. E. Pohl, J. Scholz u. H. Juretzek, Arch. f. d. Eisenhüttenwesen **4**, 105, 1930/31.

Tabelle 2.
Chemische Zusammensetzung der untersuchten Stahlsorten.

Bezeichnung des Werkstoffes	C	P	Mn	S	Si	Cu	Mo	V
A	0,115	0,038	0,48	0,040	—	—	—	—
B	0,17	0,017	0,49	0,033	—	—	—	—
C	0,28	0,029	0,52	0,035	—	—	—	—
D	0,165	0,038	1,06	0,030	0,88	0,380	0,049	—
E	0,155	0,015	0,50	0,020	—	—	0,34	0,014
F	0,11	0,036	0,52	0,042	0,22	—	—	—
G	0,30	0,019	0,64	0,032	0,41	—	—	—
H	0,09	—	0,5	—	—	—	—	—

für Metallkunde der Technischen Hochschule Breslau[1]). Über die letztere Einrichtung sei nur noch gesagt, daß sie mit der optischen Registrier-

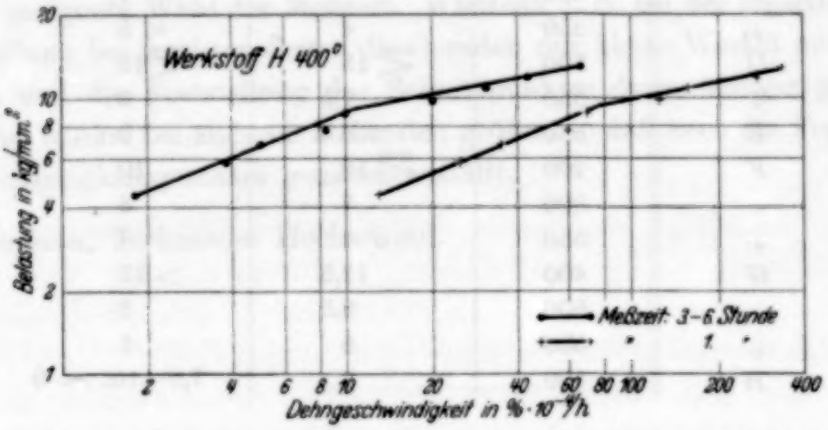


Fig. 3. Abhängigkeit der Belastung von der Dehngeschwindigkeit bei stufenweiser Belastung.

einrichtung nach Vorschlag des Kaiser Wilhelm-Instituts, Düsseldorf, ausgestattet ist und eine Temperaturreguliereinrichtung besitzt, die die Temperatur auf mindestens 1° genau reguliert. Die Probestäbe befanden sich im Luftbade.

In Fig. 3 sind Beispiele der erhaltenen Kurven mitgeteilt. In Tabelle 3 sind die aus dem Unstetigkeitspunkt der Stufenversuche ermittelten Zahlen mit denen von Langdauerversuchen verglichen.

Von den untersuchten 19 Fällen zeigen 6 Fälle positive Übereinstimmung, in 7 Fällen ist kein Widerspruch vorhanden und in 6 Fällen keine Übereinstimmung der beiden zu vergleichenden Werte. In drei der

[1]) Näheres über die Einrichtung wird in einem späteren Bericht von Sauerwald und Appaly mitgeteilt.

letzteren, ebenso in drei Fällen, wo Übereinstimmung vorlag, war die Versuchstemperatur relativ hoch (550°). Es ist möglich, daß hier bereits Rekristallisation eintrat, so daß vielleicht völlig andere Verhältnisse vor-

Tabelle 3.

Werkstoff	Temperatur °C	Belastung am Unstetigkeitspunkt kg/mm²	Dauerstandfestigkeit aus Langversuchen kg/mm²
A	400	$\lessapprox$ 10,5	10,5
„	500	3,6	3,6
„	550	$\lessapprox$ 3	$<$ 3
B	400	7	9,5
„	500	$\lessapprox$ 3,5	3,2
„	550	4,3	$<$ 2
C	400	$\lessapprox$ 13	13
„	500	7	7
„	550	4	$<$ 3
D	500	$\lessapprox$ 13	$\lessapprox$ 12
„	550	7,5	6
E	550	9	9
F	400	$\lessapprox$ 10	10
„	500	7	8
„	550	4	4
G	400	12,5	$>$ 13
„	500	9,5	8
„	550	5	5
H	400	9	7,9—10, $\sim$ 9

gelegen haben. Besonders bewertet werden muß das Material *H*, welches mit der genaueren Versuchseinrichtung in zwei verschiedenen Versuchsserien untersucht wurde. Aus dem Resultat ergibt sich, daß sich auch die weitere Untersuchung des Stufenverfahrens lohnen dürfte.

Zusammenfassung und Abschluß. Es dürfte zweckmäßig sein, bei künftigen Dauerstandfestigkeitsversuchen immer die Frage zu prüfen, ob die Zunahme der Dehngeschwindigkeit mit der Belastung bei einem bestimmten Wert der letzteren regelmäßig mit den in Langdauerversuchen ermittelten Grenzwerten für die Dauerstandfestigkeit zusammenfällt, weitere Versuche darüber sind bereits im Gange. Die bisherigen Ergebnisse, die geschildert wurden, lassen einen solchen Zusammenhang bereits mit ziemlicher Sicherheit erkennen, aber naturgemäß muß das Erfahrungsmaterial noch vermehrt werden. Wie eingangs ausgeführt, hätte eine auf diesem Zusammenhang aufgebaute Ermittlung der Dauerstandfestigkeit

den großen Vorzug, daß sie eindeutig an den physikalischen Vorgang anknüpft. Es hat den Anschein, als ob die so gewonnene Dauerstandfestigkeit etwas tiefer liegt als die nach dem letzten Vorschlag von Pomp und Enders und das Material also etwas schärfer beurteilt wird als dort. Eine solche schärfere Beurteilung liegt ja aber bereits auch in dem Vorschlag von Siebel und Ulrich. Dieselbe kann nur dienlich sein für den Konstrukteur, besonders wenn er den großen Vorteil hat, eine wirkliche Materialkonstante an die Hand zu bekommen. Der Konstrukteur ist immer in der Lage, die scharfe Beurteilung bei der Abnahmeprüfung des Werkstoffs durch eine dann gerechtfertigte Herabsetzung der Sicherheitsfaktoren auszugleichen, so daß in der Verwendbarkeit der Werkstoffe keine Schwierigkeiten entstehen.

Es möge noch bemerkt werden, daß man es in der Hand hat, die Genauigkeit der Bestimmung des Unstetigkeitspunktes zu steigern, und zwar durch geeignete Wahl der Meßzeit. Während z. B. bei der logarithmischen Darstellung bei gewissen Zeiten die Geraden nur kleine Winkel miteinander bilden und die Feststellung des Schnittpunktes dann weniger genau ist, sind die Winkel bei anderen Meßzeiten größer, so daß auch die Feststellung des Unstetigkeitspunktes genauer ausfällt.

Breslau, Technische Hochschule.

[Aus dem Hochspannungsinstitut Neubabelsberg[1]) der Technischen Hochschule Berlin.]

Die elektronenmikroskopische Abbildung elektronenbestrahlter Oberflächen.

Von **E. Ruska** in Berlin.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Mai 1933.)

Die Anordnung eines magnetischen Elektronenmikroskops für die Beobachtung von Oberflächen in auffallender Elektronenstrahlung wird beschrieben und an zwei Abbildungen gezeigt, daß auch diese Art der Elektronenmikroskopie Bilder solcher Flächen liefert. Die grundsätzlichen Verbesserungsmöglichkeiten der Methode werden erörtert.

Es wurden kürzlich[2]) die verschiedenen Möglichkeiten elektronenmikroskopischer Untersuchungen angegeben. Inzwischen konnte experimentell gezeigt werden[3]), daß die *Durchstrahlungsmethode* auch bei ununterbrochenen, dünnen Objekten (Folien) trotz der hierbei eintretenden Inhomogenisierung der mit gleicher Geschwindigkeit, d. h. *einfarbig* auftreffenden Strahlung, an Einzelheiten reiche Strukturbilder zu liefern vermag. Das Studium und die Deutung dieser Einzelheiten wird naturgemäß das Anwendungsgebiet des Elektronenmikroskops beträchtlich über das bisher experimentell in Angriff genommene Gebiet (Untersuchung von Kathoden, also *selbst*emittierenden Flächen) hinaus vergrößern. Eine andere, wesentliche Erweiterung des Anwendungsbereiches bedeutet die Möglichkeit, Oberflächen jeder Art mittels der reflektierten Kathodenstrahlung zu betrachten. Tatsächlich lassen sich solche Bilder im Elektronenmikroskop beobachten.

Fig. 1 zeigt schematisch einen Schnitt durch das für derartige Untersuchungen umgebaute magnetische Elektronenmikroskop. Die — dauernd an der Quecksilberpumpe liegende — Metallvakuumapparatur entspricht der früher[4]) beschriebenen, nur ist das Entladerohr mit der das Elektronenstrahlbündel begrenzenden Anodenblende seitlich unter rechtem Winkel an die Apparatur angeschraubt. Im Schnittpunkt der beiden zueinander senkrechten Achsen von Entladerohr und Objektivspule ist ein dreh- und

[1]) Vorstand: Prof. A. Matthias.
[2]) M. Knoll u. E. Ruska, ZS. f. Phys. **78**, 318, 1932.
[3]) B. v. Borries u. E. Ruska, ZS. f. Phys. **83**, 187, 1933.
[4]) Vgl. Anmerkung 2, a. a. O., S. 329ff.

verschiebbarer Objektträger mit guter Wärmeableitung angebracht, der ebenso wie das magnetische Objektiv und der Bildauffangschirm (Leuchtschirm) auf Anodenpotential (Erde) sich befindet.

Die Objekte (bisher Bleche aus verschiedenen Elementen, meist Metallen, bei verschiedener Oberflächenbehandlung) werden „beleuchtet" mit Elektronen von 20 bis 80 kV Geschwindigkeit. Die Oberflächenbilder wurden in etwa zehnfacher Vergrößerung auf einem Calciumwolframatschirm entworfen und mit Kamera und Linse von außen aufgenommen[1]). Bei den abbildenden Elektronen, die vom Objekt in die Öffnung der Objektivspule gelangen, handelt es sich daher um rückdiffundierte[2]) Elektronen, die — wie es auch die Versuche bestätigen — bekanntlich fast alle ihre annähernd volle Geschwindigkeit beibehalten haben. Die geringe Geschwindigkeitsinhomogenisierung bei der Rückdiffusion hat eine gewisse Unschärfe der Oberflächenbilder zur Folge, welche auch bei der Abbildung durchstrahlter Metallfolien[3]) — dort infolge der Inhomogenisierung durch die verschieden großen Geschwindigkeitsverluste beim Objektdurchgang — in ähnlicher Weise auftritt.

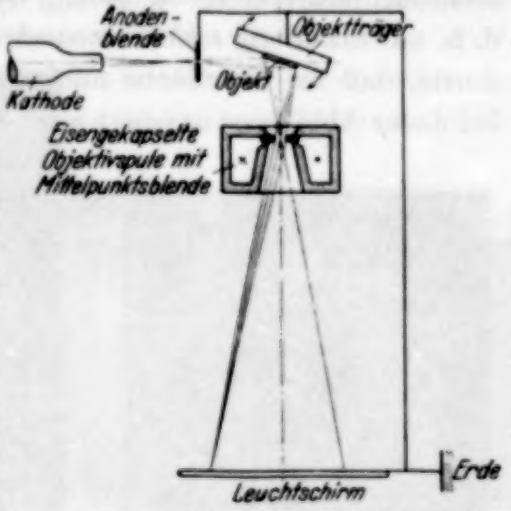


Fig. 1. Schematischer Schnitt durch die Versuchsanordnung.

Um zunächst einigermaßen helle Bilder zu erhalten, wurden mit 60 kV-Elektronen Bleche aus schweratomigen Metallen bestrahlt, weil deren Rückdiffusion relativ hoch ist[4]). Da die rückdiffundierte Strahlung im Gegensatz zur einfallenden eine sehr große Apertur hat, gelangt nur ein

---

[1]) Die sonst im Hochspannungsinstitut benutzte Methode des Auffangens der Bilder auf metallbestäubten Glasschirmen war hier aus Helligkeitsgründen nicht möglich, so daß die Körnigkeit des Calciumwolframatschirms in Kauf genommen werden mußte. Der Übergang zu der sowohl kornfreien als weitaus empfindlichsten Methode der Innenaufnahme wird bei sehr hohen Vergrößerungen (10^4 und darüber) notwendig und ist daher in Angriff genommen.

[2]) Zu den hier gebrauchten Bezeichnungen (rückdiffundiert und echt reflektiert) vgl. die Definitionen bei P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten. Heidelberg 1925.

[3]) Vgl. Anmerkung 3, S. 492, a. a. O., S. 191, Fig. 4.

[4]) Die Rückdiffusion liegt zwischen 20 bis 80 kV etwa bei 0,5 der einfallenden Stromdichte; vgl. obige Anmerkung 2, a. a. O., S. 233, Tabelle 17.

sehr geringer Anteil durch die Mittelpunktsblende des Objektivs. Diese wurde bei der bisherigen Anordnung etwa gleich einem Drittel der Spulenöffnung gemacht, um durch die Ausblendung der Randstrahlen scharfe, von Öffnungsfehlern der Spule freie Bilder zu erhalten.

Fig. 2 zeigt die Oberfläche eines 0,4 mm starken Kupferbleches mit einer Bohrung von 1 mm. Die Abbildung erfolgte bei fast streifendem Einfall der Kathodenstrahlen, so daß der Bohrgrat einen langen „Elektronenschatten" auf das Blech warf. Das Oberflächenbild ist recht unscharf, d. h. die Strahlung *schlecht monochromatisch*, was damit zusammenhängen dürfte, daß die Oberfläche infolge starker Erhitzung durch die Strahlen bei dieser Abbildung oxydiert war. Bedeutend schärfer ist schon die zweite Aufnahme (Fig. 3), bei der eine runde, 0,4 mm starke Goldplatinscheibe mit verschieden großen, in einem Sechseck angeordneten Löchern bestrahlt wurde. Der Einfallswinkel betrug etwa 60°, der Winkel zwischen einfallendem Strahl und Blech also 30°; die Einfallsrichtung ist auf dem Bild von rechts. Man sieht außer den Bohrungen noch die eingeritzte Zahl 71 (spiegelbildlich) und ein Stück des runden zu den Löchern konzentrischen Scheibenrandes. Die beiden anderen runden Bildbegrenzungen (rechts und links auf der Abbildung) sind die Elektronenschatten der zylindrischen Köpfe zweier die Kreisscheibe von außen festklemmender Schrauben. Das beleuchtete Feld hat, da der Strahlquerschnitt kreisrund ist, natürlich die Form einer langgestreckten Ellipse (lange Achse waagerecht). Zum Vergleich sei noch in Fig. 4 das etwas stärker vergrößerte Durchstrahlungsbild der gleichen Blende gegeben, das entsprechend der nicht vorhandenen Geschwindigkeitsinhomogenisierung und Aperturvergrößerung sehr viel schärfer ist.

Fig. 2. Kupferblech mit Bohrung, Oberfläche oxydiert, Einfallswinkel etwa 85°.

Für das Auge sieht die Oberflächenstruktur der Scheibe anders aus als im Elektronenbild (Fig. 3). Dies ist auch nicht anders zu erwarten, da das Licht ja nicht, wie die Kathodenstrahlen, einige 100 Atomdicken tief in das Objekt eindringt. Der Wert von Oberflächenuntersuchungen im Elektronenmikroskop liegt ja auch, abgesehen von der theoretisch möglichen, experimentell bis heute aber noch nicht verwirklichten, um

Größenordnungen höheren Auflösung gerade in dieser Andersartigkeit des Reflexionsvorganges und der dadurch möglichen Sichtbarmachung *anderer* Einzelheiten.

Bei den in Fig. 2 und 3 dargestellten Objekten lag die Blechstärke wesentlich über der Rückdiffusionsdicke. Bestrahlt man dünnere Gegenstände, also Folien, so müssen die Oberflächenbilder mit abnehmender Foliendicke einerseits lichtschwächer werden, weil ein steigender Anteil der Elektronen die Folie durchdringt und nicht mehr rückdiffundieren

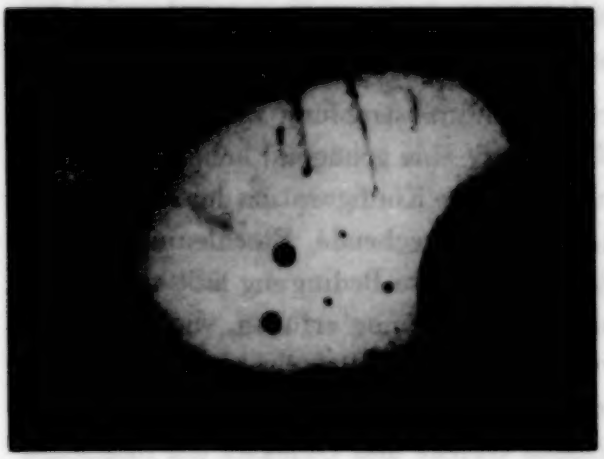


Fig. 3. Goldplatinscheibe mit sieben verschieden großen Bohrungen, Einfallswinkel etwa 60°.

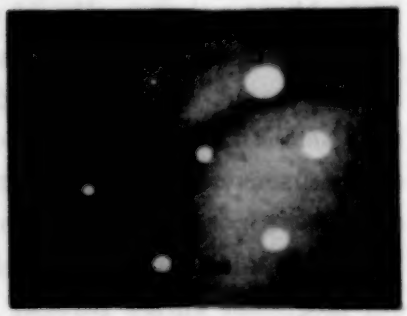


Fig. 4. Durchstrahlungsbild der Goldplatinscheibe der Fig. 3 bei etwas stärkerer Vergrößerung (13fach) (Seitenverkehrt).

kann. Andererseits müssen die Bilder schärfer werden, weil die rückdiffundierenden Elektronen durchschnittlich kürzere Wege im Metall zurückgelegt haben und daher monochromatischer geblieben sind.

Eine wesentliche Abhängigkeit der Intensität und Homogenität der rückdiffundierten Strahlen von Ein- und Austrittswinkeln zeigte sich nicht. Bei festem, rechtem Winkel zwischen einfallendem Strahl und Objektivachse bildete sich die bestrahlte Fläche in jeder Winkelstellung (fast innerhalb des ganzen Bereiches von 0 bis 90°) zur Objektivachse ab. Jedoch variierte die bei senkrechter Lage des Objekts zur Objektivachse (bei streifendem Eintritt des beleuchtenden Strahles) konstante Schärfe des ganzen Bildfeldes entsprechend der geringen Tiefenschärfe der gegebenen Anordnung in dem optisch zu erwartenden Sinn, wenn die Objekte unter kleinen Winkeln zur Objektivachse abgebildet wurden.

Unbefriedigend bei Oberflächenuntersuchungen ist bisher die geringe Schärfe der Abbildungen. Wie schon bei der Bestrahlung dicker Folien

zeigt sich auch hier wieder die große Wichtigkeit einer achromatischen Elektronenlinse. Solange dies Problem experimentell ungelöst ist, bleibt nichts anderes übrig, als das durch bewußte Maßnahmen anzustreben, was bei der Abbildung von Kathoden von selbst eintritt, nämlich die Homogenisierung der inhomogenen Ausgangsstrahlung. Unter *Inhomogenitätsgrad* verstehen wir die prozentuale Abweichung der extremsten, noch merkbar häufig vertretenen von der häufigsten Voltgeschwindigkeit. Bei der Kathodenabbildung werden ja die mit großen relativen Geschwindigkeitsunterschieden, aber kleinen absoluten Geschwindigkeiten austretenden Elektronen durch die hohe Potentialdifferenz der Entladungsröhre stark beschleunigt und dadurch homogenisiert.

Man muß also auch bei der Foliendurchstrahlung und Oberflächenbestrahlung zwischen Objekt und Objektiv eine genügend hohe Beschleunigungsspannung legen, die indessen die optische Konfiguration der Elektronenbahnen nicht stören darf, d. h. das entsprechende Beschleunigungsfeld muß selber Linseneigenschaften besitzen. Diese Bedingung läßt sich durch eine achsensymmetrische Lochelektrodenanordnung erfüllen, wie solche für die Elektronenmikroskopie entwickelt wurde[1]). Bei der experimentellen Verwirklichung muß man in einer optisch möglichst fehlerfreien Anordnung auf möglichst kurzer Strecke zwischen Objekt und Objektiv ein möglichst großes Beschleunigungsverhältnis (Voltgeschwindigkeit hinter zu der vor dem Beschleunigungssystem) anstreben.

Verwendet man für den Beleuchtungsstrahl Voltgeschwindigkeiten von mehreren Kilovolt, um mit *rückdiffundierten* Strahlen tiefere Metallschichten der Untersuchung zugänglich zu machen, so ergeben sich für große Beschleunigungsverhältnisse sehr bald experimentell schwer beherrschbare Beschleunigungsspannungen. Eine weitere Schwierigkeit liegt in dem zweiten Erfordernis, eine kurze Brennweite des magnetischen Objektivs bei der nun sehr hohen Strahlgeschwindigkeit zu verwirklichen. Interessieren lediglich die ersten Atomschichten des Objekts, so wird man langsame Elektronen (< 12 Volt) zur Beleuchtung benutzen. Dann gelingt leicht eine weitgehende Homogenisierung der echt reflektierten Strahlung, weil das Beschleunigungsverhältnis ohne Schwierigkeit sehr hoch gemacht werden kann. Es wird in diesem Fall vielfach schon die Sammelwirkung des Beschleunigungssystems zur Bilderzeugung ausreichen, so daß das magnetische Sammelfeld entbehrt werden kann. Allerdings ist eine solche

[1]) E. Brüche u. H. Johannson, Naturwissensch. **20**, 353, 1932; ferner H. Johannson u. O. Scherzer, ZS. f. Phys. **80**, 183, 1933.

Abbildung nicht so monochromatisch als im Fall der zusätzlichen magnetischen Linse. Der Grund hierfür liegt darin, daß dann für die ersten Schichten der elektrischen Linse, welche zur Gesamtbrechkraft wesentlich beitragen, der Inhomogenitätsgrad noch annähernd ebenso groß ist wie bei der vom Objekt ausgehenden Strahlung.

Die Mittel für die vorliegenden Versuche wurden von der „Gesellschaft der Freunde der Technischen Hochschule Berlin" zur Verfügung gestellt, der ich hierfür meinen besten Dank aussprechen möchte. Dem Leiter des Laboratoriums, Herrn Prof. A. Matthias, bin ich für die Ermöglichung und Unterstützung der Arbeiten zu großem Dank verpflichtet.

Hat das negative Energiespektrum einen Einfluß auf Kernphänomene?

Von **Guido Beck** in Prag.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Mai 1933.)

Es wird die Frage diskutiert, wie weit die Diracsche „Löcher"-Theorie geeignet erscheint — zunächst qualitativ — von einer Reihe von Kernphänomenen Rechenschaft zu geben.

§ 1. Einleitung. Der Nutzbarmachung der Diracschen Theorie des Elektrons für die Fragen der Kernphysik stehen bekanntlich tiefgreifende Schwierigkeiten im Wege. Wie zuerst von Bohr hervorgehoben wurde, sind diese Schwierigkeiten von zweifacher Art, deren erste und tieferliegende darin begründet ist, daß die Diracsche Theorie nicht gestattet, die elektrodynamischen Eigenschaften des Elektrons organisch mitzuberücksichtigen. Aus diesem Grunde erscheint die Theorie für alle jene Erscheinungen nicht mehr zuständig, für welche die sogenannte „Eigenstruktur" des Elektrons von Belang ist, welche sich also in Gebieten von der Ausdehnung des klassischen Elektronenradius abspielen,

$$a = \frac{e^2}{m c^2} = 2{,}8 \cdot 10^{-13}\,\text{cm}.$$

Die Grenze des Anwendungsbereiches der Theorie ist deshalb erreicht, sobald die auf ein Elektron einwirkenden Kräfte die Größenordnung

$$e\mathfrak{E} \sim \frac{m c^2}{a} \tag{1}$$

erreichen.

Merkwürdigerweise macht sich jedoch bei einer Reihe von Problemen noch eine zweite Schwierigkeit bemerkbar, welche eng mit dem negativen Energiespektrum der relativistischen Wellengleichung zusammenhängt und welche die Grenze (1) noch um einen Faktor 137 heruntersetzt. Bewegt sich nämlich ein Elektron in einem statischen äußeren Kraftfeld, dessen Intensität vergleichbar mit

$$e\mathfrak{E} \sim \frac{m c^2}{\lambda\!\!\!^{-}} \tag{2}$$

ist und dessen Ausdehnung die Comptonsche Länge

$$\lambda\!\!\!^{-} = \frac{h}{2\pi m c} = 3{,}85 \cdot 10^{-11}\,\text{cm}$$

übersteigt, so treten mit merklicher Wahrscheinlichkeit Übergänge zu Zuständen negativer kinetischer Energie auf, welche offenbar kein physikalisches Korrelat besitzen. Um diese Schwierigkeit zu beseitigen, wurde von Dirac folgende Konstruktion vorgeschlagen[1]):

Man denke sich sämtliche Zustände negativer Energie nach dem Pauliprinzip mit Elektronen besetzt, so daß Übergänge nach diesen besetzten Zuständen nicht mehr möglich sind. Die Ladung dieser virtuellen Elektronen möge nicht mit zum System gerechnet werden. Entfernt man nun eines dieser virtuellen Elektronen aus seinem Zustand negativer Energie, so entsteht im negativen Spektrum eine Lücke, von welcher sich zeigen läßt, daß sie sich unter Einfluß eines äußeren Feldes ebenso bewegt wie ein Elektron von positiver Ladung.

Durch die außerordentlich wichtige Entdeckung des positiven Elektrons[2]) hat die Diracsche Konstruktion sehr an Wahrscheinlichkeit gewonnen, so daß vielleicht die Hoffnung gerechtfertigt ist, daß es mit ihrer Hilfe gelingen wird, die durch (2) charakterisierte Begrenzung der Theorie zu beseitigen und die zwischen (2) und (1) bestehende Lücke auszufüllen.

Zweck der vorliegenden Untersuchung ist es nun, einen qualitativen Überblick über die Vorgänge zu gewinnen, zu welchen die virtuell besetzten negativen Zustände Anlaß geben und auf Grund dessen die bis heute bekannten Experimente zu diskutieren. Eine in allen Punkten befriedigende, quantitative Behandlung unseres Problems kann wohl gegenwärtig noch nicht gegeben werden, für unsere Zwecke dürfte es indessen genügen, die folgenden, vereinfachenden Annahmen zugrundezulegen:

1. Die virtuellen Elektronen üben weder aufeinander, noch auf etwa vorhandene reelle Teilchen irgendwelche Kraftwirkungen aus.

2. Die Einwirkung eines äußeren Kraftfeldes auf ein virtuelles Elektron wird durch die Diracschen Gleichungen beschrieben, wobei jeweils alle diejenigen Übergänge, welche zu einem bereits besetzten Niveau führen, unberücksichtigt zu bleiben haben.

Diese beiden Annahmen ermöglichen uns, die Behandlung der im folgenden zu besprechenden Fragen auf die des Einkörperproblems zurückzuführen.

§ 2. Das Kleinsche Paradoxon. Wir betrachten den in Fig. 1 gezeichneten Potentialverlauf, wobei der Potentialanstieg $\Delta V > 2 \cdot mc^2$

[1]) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **126**, 360, 1930; **133**, 60, 1931.
[2]) Anderson, Science **76**, 238, 1932; P. M. S. Blackett und G. P. S. Occhialini, Proc. Roy. Soc. London (A) **139**, 699, 1933.

angenommen sei. In diesem Falle besitzt die Potentialwand bekanntlich für Elektronen, deren Energie unterhalb $\Delta V - 2 \cdot mc^2$ gelegen ist, eine endliche Durchlaßwahrscheinlichkeit zu Zuständen negativer Energie. Der Durchlaßkoeffizient D ist von Sauter berechnet worden[1]). Asymptotisch erhält er für kleine Feldstärken, $\frac{\Delta V}{\Delta z} < \frac{mc^2}{\Lambda}$, große Potentialdifferenzen, $\Delta V > m \cdot c^2$, und große Elektronenenergien, $\Delta V \geqq W \geqq m \cdot c^2$,

$$D \sim e^{-\pi \frac{\Delta z}{\Lambda} \frac{mc^2}{\Delta V}}. \tag{3}$$

Man findet leicht aus (3), daß D erhebliche Werte annimmt, wenn $e\mathfrak{E} = \frac{\Delta V}{\Delta z}$ der Bedingung (2) genügt.

Nach der Diracschen Konstruktion existiert nun in dem durch Fig. 1 charakterisierten Falle kein stationärer Zustand. Wir können jedoch eine Konfiguration angeben, in welcher zu Beginn alle Zustände negativer Energie innerhalb des nicht schraffierten Teils des Potentialanstiegs mit virtuellen Elektronen besetzt sind. Im Laufe der Zeit werden dann diese virtuellen Elektronen durch die Potentialwand nach links diffundieren,

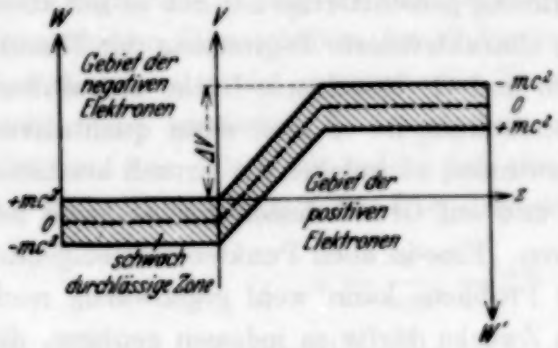


Fig. 1.

während auf der rechten Seite im ursprünglich voll besetzten negativen Spektrum Lücken auftreten. Wir haben diesen Vorgang offenbar so zu interpretieren, daß links spontan reelle Elektronen negativer Ladung, rechts hingegen ebenfalls reelle positive Elektronen entstehen. Diese Entstehung von je einem Paar von Elektronen ungleichen Vorzeichens ist nun für alle Erscheinungen, welche mit dem negativen Energiespektrum zusammenhängen, charakteristisch.

Um die Wahrscheinlichkeit für die spontane Teilchenentstehung zu bestimmen, berechnen wir zunächst die virtuelle Dichte der im negativen, kontinuierlichen Energiespektrum befindlichen Elektronen. Im Falle von kräftefreien Elektronen ist, wie man leicht aus der Normierung der Eigenfunktionen oder aus der Jeansschen Abzählung der Hohlraumeigenschwingungen entnimmt, die Dichte derjenigen Teilchen, deren Wellenzahl

[1]) F. Sauter, ZS. f. Phys. **69**, 742, 1931.

im Intervall k, $k + \mathrm{d}k$ liegt und deren Bewegungsrichtung dem Raumwinkel $\mathrm{d}\Omega = \sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta\,\mathrm{d}\varphi$ angehört, durch

$$\mathrm{d}\varrho = \frac{1}{4\pi^3} k^2\,\mathrm{d}k \sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta\,\mathrm{d}\varphi$$

gegeben, wobei bereits berücksichtigt ist, daß jedes Elektron zweier Spineinstellungen fähig ist.

Es ist nun aber zu beachten, daß die Bestimmungsstücke der Bewegung zu beiden Seiten des Potentialanstiegs verschieden sind. Bezeichnet W die links gemessene Energie des Teilchens, p den Impuls, k die Wellenzahl, so bestimmen sich die durch einen Akzent charakterisierten, auf die rechte Seite bezüglichen Größen durch

$$W' = \Delta V - W; \quad p' = \sqrt{\left(\frac{\Delta V - W}{c}\right)^2 - m^2 c^2}; \quad k' = \frac{2\pi}{h} p'.$$

Ebenso ergibt sich aus der Bedingung, daß die Tangentialkomponenten des Impulses durch den Potentialanstieg nicht modifiziert werden, für die Bewegungsrichtung eines Teilchens zu beiden Seiten

$$\varphi' = \varphi; \quad \cos\vartheta' = \sqrt{1 - \frac{p^2 \sin^2\vartheta}{\left(\frac{\Delta V - W}{c}\right)^2 - m^2 c^2}}.$$

Die Anzahl der virtuellen Elektronen, welche in der Zeiteinheit auf 1 cm² der Potentialwand auftreffen, ist nun offenbar durch

$$v' \cdot \cos\vartheta' \cdot \mathrm{d}\varrho'$$

gegeben, wobei sich die Geschwindigkeit v' der betrachteten Teilchen durch die Wellenzahl ausdrücken läßt:

$$v' = c \cdot \frac{k'}{\sqrt{\left(\frac{2\pi m c}{h}\right)^2 + k'^2}}.$$

Durch Multiplikation mit dem Durchlaßkoeffizienten D ergibt sich dann für die durch die Potentialwand diffundierenden Teilchen

$$\mathrm{d}n = D \cdot \frac{c}{4\pi^3} \cdot \frac{k'^3}{\sqrt{\left(\frac{2\pi m c}{h}\right)^2 + k'^2}} \cdot \cos\vartheta' \sin\vartheta'\,\mathrm{d}k'\,\mathrm{d}\vartheta'\,\mathrm{d}\varphi'. \qquad (4)$$

Um die Gesamtzahl der pro Zeit- und Flächeneinheit entstehenden Teilchenpaare zu bestimmen, haben wir (4) noch nach den Winkeln über eine Halb-

kugel zu integrieren, ferner über alle Werte von k' zwischen 0 und $\frac{2\pi}{h}\sqrt{\left(\frac{\Delta V - mc^2}{c}\right)^2 - m^2c^2}$. Das Energiespektrum der entstehenden Teilchen ist kontinuierlich und zwar für positive und negative Elektronen komplementär, da bei jedem Einzelprozeß dieselbe Energiemenge, nämlich

$$W + W' = \Delta V$$

umgesetzt wird. Wegen der Symmetrie der Diracschen Gleichungen in den positiven und negativen Elektronen ist die Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Spektrum für unser spezielles Modell symmetrisch in bezug auf den Wert $W = W' = \frac{\Delta V}{2}$. Sie besitzt dort ein Maximum und verschwindet an den beiden Enden des Spektrums.

Unter den im Laboratorium herstellbaren Verhältnissen ist die Anzahl der nach (4) entstehenden Teilchen allerdings wegen (3) viel zu gering, um direkt nachgewiesen zu werden. Man erkennt jedoch in prinzipieller Beziehung, daß die Aufrechterhaltung einer Potentialdifferenz $\Delta V > 2 \cdot mc^2$ eine ständige Energiezufuhr erfordert, welche das Äquivalent für die entstehenden Teilchen liefert. Unser Modell setzt so die von der Relativitätstheorie geforderte Umwandelbarkeit von Energie in Materie direkt in Evidenz.

Es ist naheliegend, zu vermuten, daß die bis heute rätselhafte Entstehung des kontinuierlichen Höhenstrahlspektrums ebenfalls mit den hier besprochenen Entstehungsprozessen zusammenhängt. Die hierauf bezüglichen Fragen sollen jedoch einstweilen außer Betracht gelassen werden, da gegenwärtig ein willkürfreier Ansatz über die für die Entstehung der Höhenstrahlung maßgebenden kosmischen Verhältnisse noch nicht möglich ist.

§ 3. Virtuelle Elektronen im Coulombfeld. Außer durch den in § 2 besprochenen Vorgang kann ein Elektronenpaar auch durch andere Prozesse entstehen, sobald die zur Verfügung stehende Energie den Betrag $2 \cdot mc^2$ übersteigt, z. B. durch Stoß- oder Photoprozesse. Ein ursprünglich kräftefrei bewegtes virtuelles Elektron kann aber wegen der Gültigkeit des Energieimpulssatzes nicht auf ein Niveau des positiven Energiespektrums gehoben werden. Bezeichnen wir nämlich mit ΔE die auf ein virtuelles Elektron durch Stoß übertragene Energie, mit

$$\Delta P \geq \frac{\Delta E}{c}$$

den zugehörigen übertragenen Impuls, und seien ferner W, p, W', p' die Energie- und Impulswerte der beiden entstehenden Teilchen, so lauten die Erhaltungssätze

$$\left.\begin{aligned} \Delta E &= W + W', \\ \Delta P &= p \cdot \cos\varphi + p' \cdot \cos\varphi', \\ O &= p \cdot \sin\varphi + p' \cdot \sin\varphi' \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

und es entsteht bei den hier betrachteten Prozessen stets ein endlicher Impulsexzeß

$$\delta P = \Delta P - p \cdot \cos\varphi - p' \cdot \cos\varphi' > 0. \tag{6}$$

Entstehungsprozesse der betrachteten Art können daher prinzipiell nur in einem Kraftfeld vor sich gehen, welches stark genug ist, um den Impulsexzeß (6) aufzunehmen, also in erster Linie in der Umgebung eines Atomkerns. Einen derartigen Entstehungsprozeß können wir daher als Resultat eines Dreierstoßes ansehen, an welchem außer dem stoßenden Teilchen ein virtuelles Elektron und ein Kern beteiligt ist.

Obgleich wir im folgenden sehen werden, daß die hier untersuchten Prozesse in enger Beziehung zu den Problemen der sogenannten „Kernelektronen" stehen, so finden sie doch vorzugsweise außerhalb der eigentlichen Kerndimensionen, wenn auch in unmittelbarer Nachbarschaft der Kerne, statt. Wir dürfen aus diesem Grunde die Wirkung eines Kerns in der üblichen Weise durch ein Coulombsches Kraftfeld, $V = \frac{Ze^2}{r}$, dessen Schema in Fig. 2 gezeichnet ist, repräsentieren.

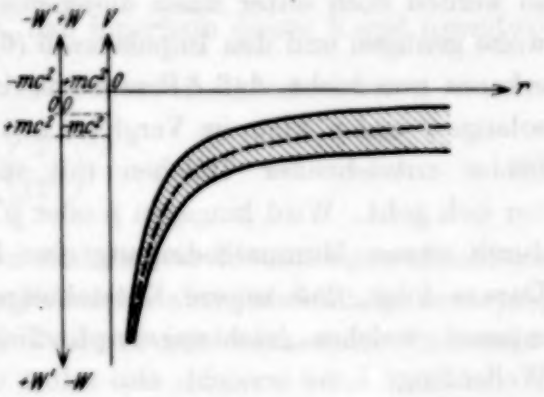


Fig. 2.

Die zu Fig. 2 gehörigen Eigenfunktionen sind die wohlbekannten Diracschen Eigenfunktionen u_ϱ, $\varrho = 1, 2, 3, 4$ des Coulombfeldes. Insbesondere erkennt man, daß das Potential für den negativen Teil des Energiespektrums einen Gamowschen Potentialberg bildet, so daß die virtuelle Elektronendichte in der Nähe des Kerns für kleine Werte von W' exponentiell klein ist.

Auf die Umgebung eines Kerns wirke nun eine äußere Störung V^*, welche imstande sei, $2 \cdot mc^2$ übersteigende Energiebeträge zu übertragen. Wir fassen dann ein durch die Eigenfunktion u'_ϱ repräsentiertes virtuelles

Elektron ins Auge und fragen nach der Übergangswahrscheinlichkeit desselben in einem durch u_ϱ bestimmten Zustand des positiven Energiespektrums. u'_ϱ beschreibt dann das entstehende positive, u_ϱ das negative Elektron. Die Übergangswahrscheinlichkeit berechnet sich nun in bekannter Weise aus dem Quadrat des Matrixelements

$$\sum_\varrho \int u'_\varrho \cdot V^* \cdot u_\varrho \cdot d\tau \text{ [1]}). \tag{7}$$

Die exakte Auswertung der Ausdrücke (7) ist aber wegen der unhandlichen Gestalt der Diracschen Eigenfunktionen so kompliziert, daß sie eine Beschreibung der uns interessierenden Probleme in geschlossener Form nicht zuläßt und wohl nur durch langwierige Entwicklungen und numerische Methoden zugänglich gemacht werden kann. Wir werden uns daher im folgenden darauf beschränken, einen qualitativen Überblick über die zu erwartenden Erscheinungen zu gewinnen.

§ 4. Entstehung durch Stöße. Das Kernfeld hat bei den betrachteten Vorgängen die Aufgabe, den durch (6) gegebenen Impulsexzeß aufzunehmen. Dies wird offenbar um so leichter möglich sein, je kleiner (6) ist. Wenn auch unsere Stöße die Gesetze (5) des freien Stoßes nicht streng erfüllen können, so werden doch unter ihnen diejenigen dominieren, welche (5) näherungsweise genügen und den Impulsexzeß (6) zu einem Minimum machen. Man erkennt nun leicht, daß δP nicht merklich von der Stoßrichtung abhängt, solange p und p' klein im Vergleich mit mc sind, solange also die Bewegung beider entstehender Teilchen mit nichtrelativistischer Geschwindigkeit vor sich geht. Wird hingegen p oder p' mit mc vergleichbar, so wird in (6) durch unsere Minimalbedingung eine bestimmte Richtung ausgezeichnet. Daraus folgt, daß unsere Entstehungsprozesse in einem Gebiet erfolgen müssen, welches „richtungsempfindlich" wird, sobald ein Teilchen die Wellenlänge h/mc erreicht, also selbst von der Abmessung der Comptonschen Länge Λ ist. Unsere Prozesse spielen sich daher auch bei schweren Elementen stets vorwiegend innerhalb der K-Schale ab.

Wir können nun für das betrachtete Gebiet noch eine zweite Abschätzung durchführen. Bezeichnet Δt die Dauer eines Entstehungs-

[1]) Für den Vergleich mit den experimentell zugänglichen Daten ist insbesondere die Entstehungswahrscheinlichkeit zweier durch ihre Energie und ihre Bewegungsrichtung im Unendlichen, W, ϑ, φ bzw. W', ϑ', φ' charakterisierter Teilchen von Interesse. Um diese zu bestimmen, sind für die Funktionen u_ϱ und u'_ϱ Gebilde, welche — ähnlich den aus der Optik bekannten Strahlenbündeln — nur innerhalb eines kleinen Raumwinkels merkliche Intensität besitzen, zu verwenden. Allerdings ist in unserem Falle die Gestalt eines Strahlenbündels wesentlich komplizierter als in der Optik.

prozesses, so muß offenbar die vom Kernfeld übertragene Impulsmenge $\frac{Ze^2}{r^2} \cdot \Delta t$ den Impulsexzeß δP übersteigen, damit die Erhaltungssätze erfüllt sind. Für die Dauer unseres Prozesses können wir setzen

$$\Delta t \simeq h \cdot \left(\frac{1}{W} + \frac{1}{W'}\right),$$

für δP erhalten wir leicht

$$\delta P \geqq \frac{mc}{2}\left(\frac{mc^2}{W} + \frac{mc^2}{W'}\right)$$

und daraus

$$r \leqslant \sqrt{2 \cdot \frac{Ze^2}{mc^2}\,\frac{h}{mc}} \sim \sqrt{\frac{Z}{137}} \cdot \lambda\!\!\!^{-}.$$

Diese Abschätzung scheint zunächst der oben gewonnenen zu widersprechen, solange $Z < 137$ ist. Wir können jedoch diesen Widerspruch, welcher in ganz ähnlicher Weise auch bei der quantentheoretischen Interpretation der Rutherfordschen Streuformel auftritt, in der Weise lösen, daß wir sagen: Unsere Prozesse finden stets innerhalb einer Kugel vom Volumen $\frac{4\pi}{3}\lambda\!\!\!^{-3}$ statt, die Wahrscheinlichkeit, daß innerhalb dieser Kugel irgendwo ein Prozeß erfolgt, ist aber $\beta < 1$. Versuchsweise können wir

$$\beta \sim \left(\frac{Z}{137}\right)^{3/2} \tag{8}$$

setzen, doch kann dieser Wert vor einer exakten Durchrechnung des Problems nicht als gesichert gelten. Qualitativ haben wir aber jedenfalls zu erwarten, daß die Wahrscheinlichkeit unserer Prozesse mit wachsender Ordnungszahl Z zunimmt.

Wir können nun folgende vier Arten von Prozessen unterscheiden:

a) Weiche Stöße. $p < mc$, $p' < mc$. In diesem Falle zeichnet der Impulssatz keine Richtung aus. Die entstehenden Teilchen sind gleichmäßig im Raume verteilt, ebenso kann die relative Lage der beiden Bahnen jeden Winkel einschließen. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten langsamer positiver Elektronen ist einem Gamowschen Exponentialfaktor proportional, nimmt also mit wachsender Ordnungszahl schnell ab. Die absolute Häufigkeit dieser Prozesse kann nicht in einfacher Weise abgeschätzt werden.

b) Gemischte Stöße. $p \geqslant mc$, $p' < mc$. Die Anwendung unserer Minimalbedingung auf (6) zeigt, daß für das entstehende schnelle negative

Elektron die Stoßrichtung stark ausgezeichnet ist, während das langsame positive Elektron nach wie vor über alle Winkel verteilt erscheint. Um die Häufigkeit unserer Prozesse abzuschätzen, betrachten wir nun unser virtuelles Elektron zunächst als frei (im positiven Energiespektrum ruhend) und multiplizieren dann die gewonnene Stoßwahrscheinlichkeit mit der Anzahl der den Kern umgebenden virtuellen Elektronen. Die Stoßwahrscheinlichkeit für harte Stöße, bei welchen eine den Betrag W übersteigende Energie übertragen wird, ist gegeben durch

$$2\pi \frac{e^4}{mc^2} \cdot \frac{1}{W}.$$

Für die Anzahl der pro Kern wirksamen Elektronen gewinnen wir, wenn wir die virtuelle Dichte unter Vernachlässigung des Einflusses des Gamowberges aus § 2 entnehmen,

$$\sim \beta \cdot \frac{4\pi}{3} \Lambda^3 \cdot \frac{1}{\pi^3} \frac{1}{\Lambda^3} = \frac{4}{3\pi} \cdot \beta.$$

Entnehmen wir hierin β aus (8), so ist pro schweren Kern etwa ein wirksames Elektron anzunehmen, für leichte Kerne natürlich noch entsprechend weniger. Der Stoßquerschnitt wird nun für unsere Stöße

$$Q \sim \frac{8}{3} \beta \frac{e^4}{mc^2} \cdot \frac{1}{W}. \tag{9}$$

Die Berücksichtigung des Gamowberges verkleinert (9) noch merklich.

c) Gemischte Stöße. $p < mc$, $p' > mc$. Für die Richtungsverteilung gilt sinngemäß wieder das im Fall b) Gesagte. Die Häufigkeitsabschätzung kann aus Symmetriegründen wieder aus b) entnommen werden, wobei aber diesmal kein Gamowberg zu berücksichtigen ist. Schnell gestoßene positive Elektronen werden daher häufiger vorkommen als schnelle negative Elektronen.

Die Häufigkeitsabschätzung (9) gibt allerdings das tatsächliche Verhalten nur qualitativ wieder, ist aber in quantitativer Beziehung ziemlich unzuverlässig. Unsere Berechnungsweise läßt sich nämlich am Falle des Photoeffektes an gebundenen Elektronen, für welchen die strenge Theorie vorliegt, prüfen. Dabei ergibt sich, daß in unserer Bezeichnungsweise für schwere Elemente $\beta > 1$ werden kann[1]). Die über die Teilchenauslösung durch Höhenstrahlung vorliegenden Daten scheinen auch zu zeigen,

[1]) Im Falle des Photoeffektes ist nach der strengen Theorie an Stelle von (8) $\beta \sim Z^2/137$ zu setzen.

daß die hier betrachteten Prozesse etwa ebenso häufig sind wie die entsprechenden Zusammenstöße mit Hüllenelektronen, während nach (8) und (9) selbst für schwere Elemente nur etwa ein Hundertstel resultieren würde. Einen Einwand gegen die in § 3 gegebene Theorie wird man in dieser Diskrepanz kaum erblicken dürfen.

d) Harte Stöße. $p \gg mc$, $p' \gg mc$. Aus (6) folgt, daß die Bahnen beider entstehenden Teilchen in der Stoßrichtung liegen müssen und nur kleine Winkel miteinander einschließen können. Die Häufigkeit dieser Stöße ist natürlich klein gegen die der gemischten Stoßprozesse. In den Wilsonaufnahmen müssen, da ja gleichzeitig auch das stoßende Teilchen zur Beobachtung gelangt, drei Bahnspuren auftreten.

Sehen wir von den seltenen Prozessen von Fall d) ab, so können wir das Verhalten eines Atoms nun folgendermaßen charakterisieren:

Jeder Atomkern ist außer von seiner reellen Elektronenhülle noch von einer endlichen Anzahl virtueller Elektronen innerhalb der K-Schale umgeben. Diese Elektronen wirken, als ob sie mit einer Bindungsenergie von der Größenordnung $2 \cdot mc^2$ an den Kern gebunden wären und sind im einzelnen über ein kontinuierliches Energiespektrum von derselben Größenordnung verteilt.

Es ist zu vermuten, daß auch die anomale Absorption von harten γ-Strahlen mit den virtuellen Atomelektronen zusammenhängt. Die Photoabsorption durch virtuelle Elektronen wäre in diesem Falle den unter a) besprochenen Prozessen zuzuordnen. Die beobachtete inkohärente Streustrahlung wäre dann als Rekombination der entstandenen positiven Elektronen unter Strahlungsemission zu deuten, wie bereits Blackett und Occhialini (l. c.) angenommen haben. Die Experimente ergeben, daß bei Bestrahlung von Pb mit Th γ-Strahlung ($\lambda = 4{,}7$ X-E.) etwa ein Hundertstel der die wirksame Zone des Kerns treffenden Quanten absorbiert wird. Dies erscheint keineswegs unverständlich, da bereits die K-Schale eines schweren Elements etwa ein Tausendstel der sie durchsetzenden γ-Quanten zu absorbieren vermag. Wenn die γ-Absorption innerhalb der eigentlichen Kerndimensionen stattfinden würde, so müßte man — wie kürzlich von P. Wenzel und dem Verfasser eingehend diskutiert wurde[1]) — annehmen, daß jedes Lichtquant, welches einen Kern trifft, absorbiert wird. Es wäre dann unverständlich, daß manche schwere Kerne γ-Strahlen derselben Wellenlänge aussenden können. Wenn aber der Absorptionsprozeß außerhalb des Kerns vor sich geht, so ist es ohne weiteres

[1]) G. Beck u. P. Wenzel, im Erscheinen.

vorstellbar, daß nur ein geringer Bruchteil der von einem hoch angeregten Kern ausgehenden γ-Quanten durch die virtuellen, den Kern umgebenden Elektronen sekundär umgewandelt wird.

Im übrigen besteht anscheinend bezüglich der Einzelheiten genügende Übereinstimmung mit den Messungen von Gray und Tarrant[1]). Nach der Theorie setzt der Absorptionsprozeß — wegen des Gamowberges im negativen Energiespektrum — bei schweren Elementen bei etwa $3 \cdot mc^2 = 1{,}5 \cdot 10^6$ eVolt mit zunächst geringer Intensität ein. Dies dürfte mit dem experimentell beobachteten Schwellenwert, welcher zu $1{,}8 \cdot 10^6$ eVolt bestimmt wurde, noch verträglich sein. Ebenso besitzt nach Blackett und Occhialini die beobachtete inkohärente Streustrahlung gerade die Eigenschaften der Diracschen Rekombinationsstrahlung. Insbesondere ergibt sich auch aus der Theorie der von Gray und Tarrant hervorgehobene Umstand, daß die Anzahl der gestreuten Lichtquanten die Anzahl der elementaren Absorptionsprozesse übersteigt[2]). Eine Konsequenz der hier besprochenen Theorie könnte möglicherweise dadurch geprüft werden, daß man neben den aus der reellen Elektronenhülle ausgelösten Photoelektronen auch noch solche Photoelektronen nachweist, welche aus dem negativen Energiespektrum stammen.

§ 5. Die kontinuierlichen β-Spektren. Die vorstehend diskutierte Theorie gestattet auch eine Anwendung auf das Problem des sogenannten primären β-Zerfalls, welche die bestehenden, mit (1) zusammenhängenden Schwierigkeiten zwar nicht zu beseitigen vermag, wohl aber in einem neuen Lichte erscheinen läßt. Steht ein in der Nähe des Kerns befindliches virtuelles Elektron unter dem Einfluß einer periodisch wirkenden Kraft, so kann es bei hinreichend hoher Frequenz ins positive Energiespektrum gehoben werden. Dies tritt insbesondere auch dann ein, wenn der Kern selbst einen Übergang zwischen zwei energetisch wohldefinierten Zuständen ausführen kann. Da die bei solchen Prozessen in Erscheinung tretenden Energiebeträge in der Regel von der Größenordnung mc^2 sind, haben wir hier den Fall a) vor uns.

Wir wollen nun speziell annehmen, daß — wie dies beim primären β-Zerfall eintritt — der Kern bei dem betrachteten Übergang in einstweilen nicht näher charakterisierbarer Weise um eine Einheit positiv aufgeladen wird. Dieser Aufladungsvorgang, welcher gleichzeitig das entstehende positive Elektron zum Verschwinden bringt und zuweilen mit einer Anregung

[1]) L. H. Gray u. G. T. P. Tarrant, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 662, 1932.

[2]) Vgl. P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc. **26**, 361, 1930.

des Produktkerns parallel geht, muß sich offenbar in der unmittelbaren Nachbarschaft des Kerns abspielen. Dieser Umstand vereinfacht nun die Berechnung des Matrixelements (7) wesentlich, da wir für die Eigenfunktionen nur die Entwicklung am Nullpunkt zu berücksichtigen haben, welche lautet:

$$u_\varrho \sim \frac{k}{\sqrt{W}} \cdot e^{\frac{\pi}{2kb}\frac{W}{mc^2}} \frac{\left|\Gamma\left(\gamma+1+\frac{i}{kb}\frac{W}{mc^2}\right)\right|}{\Gamma(2\gamma+1)} (kr)^{\gamma-1} \tag{10}$$

mit

$$\gamma = \sqrt{j^2 - \left(\frac{Z}{137}\right)^2}.$$

Dabei bezeichnet

$$j = \pm 1, \pm 2, \ldots$$

die Diracsche Quantenzahl,

$$b = \frac{h^2}{4\pi^2 m Z e^2}$$

den Bohrschen Radius der K-Schale, die Wellenzahl $k > 0$ bezieht sich auf den positiven, $k = -k' < 0$ auf den negativen Teil des Energiespektrums.

Wir nehmen nun an, die vom Kern bei der Aufladung auf das virtuelle Elektron übertragene Energie, welche gemäß unseren Annahmen als wohldefinierte Größe anzusehen ist, sei ΔE. Unser virtuelles Elektron kann dann alle diejenigen Übergänge ins positive Energiespektrum ausführen, welche mit

$$E = W + W'$$

verträglich sind. Die relative Intensität des Überganges $k' \to k$ ist dann nach (7) und (10) näherungsweise gegeben durch

$$J(W) \sim \left\{ k^{\gamma-1/2} e^{\frac{\pi}{2kb}\frac{W}{mc^2}} \frac{\left|\Gamma\left(\gamma+1+\frac{i}{kb}\frac{W}{mc^2}\right)\right|}{\Gamma(2\gamma+1)} \right\}^2 \left\{ k'^{\gamma-1/2} e^{-\frac{\pi}{2k'b}} \frac{\left|\Gamma\left(\gamma'+1+\frac{i}{k'b}\frac{W'}{mc^2}\right)\right|}{\Gamma(2\gamma'+1)} \right\}^2. \tag{11}$$

Man erkennt leicht, daß das durch (11) beschriebene kontinuierliche Elektronenspektrum eine durch die Energiebilanz bestimmte obere Grenze hat, ferner daß es die von Ellis[1]) beobachtete, charakteristische Intensitätsverteilung besitzt. Für kleine Werte von k, also langsam austretende

[1]) E. Rutherford, J. Chadwick u. C. D. Ellis, Radiations from radioactive substances. Cambridge 1930. S. 408.

Elektronen, steigt (11) mit einer niedrigen Potenz der Wellenzahl an, die Intensität der schnell emittierten Teilchen hingegen geht mit dem relativistischen Gamowfaktor

$$e^{-\frac{\pi}{k'b}\frac{W'}{mc^2}} \cdot \left|\Gamma\left(\gamma'+1+\frac{i}{k'b}\frac{W'}{mc^2}\right)\right|^2 \sim e^{-\frac{2\pi}{k'b}\frac{W'}{mc^2}}$$

gegen Null.

Außer der Energieabhängigkeit enthält (11) auch noch eine Abhängigkeit von γ und γ', welche mit der Drehimpulsbilanz des betrachteten Prozesses zusammenhängt. Am größten ist die Zerfallswahrscheinlichkeit für $\gamma = \gamma' = \sqrt{1-\left(\frac{Z}{137}\right)^2}$ und nimmt mit wachsenden Drehimpulsquantenzahlen j, j' ab[1]).

Im allgemeinen liegen aber die Verhältnisse beim β-Zerfall etwas komplizierter als bisher angenommen wurde, da der beim Zerfall entstehende Kern alternativ angeregt werden kann. In diesem Fall haben wir mehrere konkurrierende β-Emissionen anzunehmen, bei welchen auf das entstehende Elektron jeweils die Energie ΔE, $\Delta E - \varepsilon_1$, $\Delta E - \varepsilon_2$, ... übertragen wird, wenn ε_1, ε_2, ... die Kernanregungsstufen sind. Die Anregungsstufen, welche zu gewissen Drehimpulsänderungen gehören, werden dann bevorzugt besetzt werden, im übrigen wird aber die Anregungswahrscheinlichkeit bei großer Anregungsenergie exponentiell abnehmen. Tatsächlich liegen auch in der Regel die β-Anregungen im Bereich des kontinuierlichen β-Spektrums[2]).

Charakteristisch für die hier gegebene Behandlung des β-Zerfalls ist es, daß sie in formaler Beziehung eine exakte Anwendung der Erhaltungssätze gestattet. Tatsächlich ist natürlich die Erhaltung der Bewegungsintegrale nicht mehr erfüllt, da ja das zu den austretenden negativen Elektronen komplementäre positive Elektronenspektrum nicht existiert. Es ist aber immerhin bemerkenswert, daß eine Behandlung dieser Probleme möglich ist, welche dem auf den Erhaltungssätzen basierten Formalismus keine Gewalt antut.

---

[1]) B. W. Sargent, Proc. Roy. Soc. London (A) **139**, 659, 1933 hat kürzlich gefunden, daß sich die β-Strahler in mehrere Gruppen einteilen lassen. Diese Einteilung kann möglicherweise mit Drehimpulsänderungen während des Zerfalls zusammenhängen. — *Anmerkung bei der Korrektur.* Bezüglich der genaueren Einzelheiten der Theorie des β-Zerfalls sei hier auf eine von K. Sitte und dem Verfasser durchgeführte Untersuchung verwiesen, welche binnen kurzem an anderer Stelle mitgeteilt werden wird.

[2]) Eine eigentümliche Ausnahme bildet die intensive Th-Linie, $\lambda = 4{,}7$ X-E., deren Ursprung einstweilen nicht verständlich erscheint.

Es scheint somit, daß eine auf der Diracschen Konstruktion basierende Theorie tatsächlich in der Lage ist, eine Reihe von bisher nicht in Beziehung gebrachten Phänomenen von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus verständlich zu machen. Diese Phänomene haben ihren Sitz nicht — wie man bisher annahm — im Kerninnern, sondern zwischen dem Kern und der K-Schale des Atoms. Wenngleich die Gültigkeit und die Abgrenzung der von uns eingangs zugrundegelegten Annahmen noch der genaueren Untersuchung bedarf, so ist doch festzuhalten, daß unsere Voraussetzungen eine wohldefinierte und vollkommen exakte Behandlung der betrachteten Phänomene erlauben. Aus diesem Grunde dürften die hier gegebenen Entwicklungen wohl geeignet sein, zu einer ersten quantitativen Diskussion der in Frage kommenden Erscheinungen herangezogen zu werden.

Der Österreichisch-Deutschen Wissenschaftshilfe sei auch an dieser Stelle für die Gewährung eines Forschungsstipendiums wärmstens gedankt.

Wien-Hietzing, April 1933.

(Beitrag zur Rinnefestschrift [1]).

Ein Hochvakuumspektrograph für chemische Analyse mit Röntgenstrahlen.

Von **E. Alexander** in Freiburg i. B.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 28. April 1933.)

Der Spektrograph hat zwei Dispersionen mit 8 und 13 cm Filmradius und ermöglicht Aufnahmen bis zu einem Winkelbereich von 120°, der durch eine geeignete Schwenkeinrichtung völlig gleichmäßig belichtet werden kann.

Für die Zwecke der chemischen Analyse mit Röntgenstrahlen bestand das Bedürfnis nach einem Hochvakuumspektrographen, der es gestattet, einen möglichst großen Bereich des Röntgengebietes mit einer einzigen einheitlichen Aufnahme zu belichten.

Eine zu diesem Zweck konstruierte Modifikation der Röntgenspektrographen nach dem Braggschen Prinzip soll im folgenden beschrieben werden.

Entsprechend der Braggschen Fokussierungsbedingung liegt der Film und der Spalt auf einem Kreise um die Drehachse des Kristalls.

Um zwei verschiedene Dispersionen zu ermöglichen, sind daher einerseits zwei kreisförmige Filmträger F von verschiedenem Radius (13 und 8 cm) vorgesehen, und andererseits ein Zwischenstück Z zwischen Röntgenrohr R und Spektrographenkörper, das 5 cm lang ist (vgl. Fig. 1 und 2). Durch Entfernen dieses Zwischenstückes ist es auch bei der kleinen Dispersion möglich, das Röntgenrohr[2]) in unmittelbare Nähe des Spaltes zu bringen.

Für analytische Zwecke ist diese Maßnahme von entscheidender Bedeutung, da die Verkürzung der Belichtungszeit, die man durch Verwendung der kleinen Dispersion zu erzielen wünscht, nur eintritt, wenn auch die Entfernung zwischen Spalt und Brennfleck konstant gehalten werden kann. Dieses Ziel ist eben durch Entfernung des Zwischenstückes bei der beschriebenen Konstruktion erreichbar.

---

[1]) Nicht im Druck veröffentlicht.

[2]) In Fig. 1 und 2 ist das Röntgenrohr nach Alexander und Faessler angebracht; vgl. ZS. f. Phys. **68**, 260, 1931.

Die Filmträger werden zur Beschickung mit dem Film aus dem Spektrographen herausgenommen. Der Film wird mit Hilfe eines elastischen Metallbandes sehr exakt an die kreisförmigen Filmträger angepreßt, so daß sehr genaue Lage des Films garantiert ist. Der verwendbare Winkelbereich beträgt etwa 120^0.

Die Abdichtung des Spektrographen erfolgt mit Hilfe einer Planplatte D, die auf einem Gummiring G aufliegt. Durch den Außendruck wird dieser Ring so stark zusammengedrückt, daß die Planfläche mit der ebenfalls

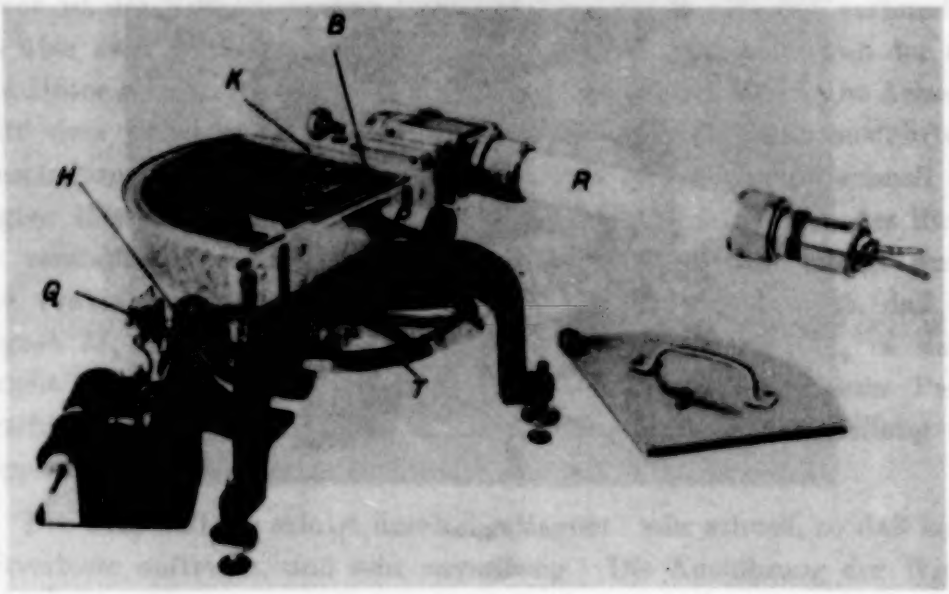


Fig. 1.

geschliffenen und gefetteten Metallfläche M in Berührung kommt. Das Zusammenwirken der Gummivordichtung G und des gefetteten Planschliffes M ergibt auch bei großen Dichtungsflächen, wie sie bei dieser Konstruktion vorliegen, eine zuverlässige Hochvakuumdichtung[1]). Der Anschluß des Röntgenrohres R, des Zwischenstückes Z und des Pumpansatzes P erfolgt ebenfalls durch Gummidichtungen.

Der Kristallträger K ist mittels eines gefetteten Konus eingesetzt und erlaubt die Kristalljustierung mit Hilfe von drei Justierschrauben (Fig. 2, S). Der Kristall selbst ist in einem Metallrahmen so befestigt,

[1]) Dieses Dichtungsprinzip wurde zuerst von M. Siegbahn angegeben: M. Siegbahn u. T. Magnusson, ZS. f. Phys. **62**, 435, 1930.

daß seine Oberfläche mit der des Rahmens genau zusammenfällt. Diese Form des Kristallträgers erlaubt leichtes Auswechseln der Kristalle, ohne daß jedesmal eine neue Justierung notwendig wird. Für analytische Zwecke ist eine solche leichte Auswechselbarkeit sehr erwünscht, da man je nach

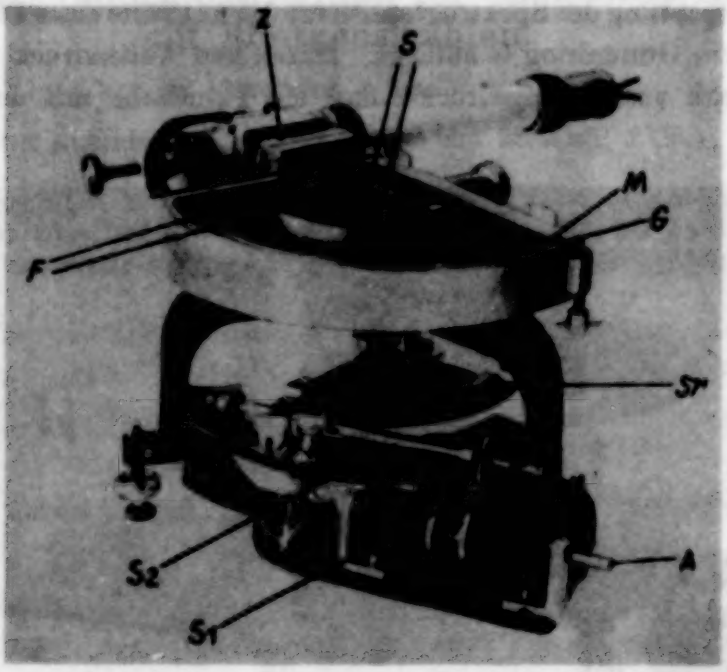


Fig. 2.

der Wellenlänge der gesuchten Elemente unter Umständen andere Kristalle verwenden muß.

Der Teilkreis *T* ist außerhalb des quadrantenförmigen Topfes angebracht und erlaubt die Kontrolle der Kristallstellung während der Belichtung.

Von besonderer Bedeutung für quantitative Intensitätsvergleiche, wie sie die quantitative chemische Analyse erfordert, ist eine Belichtungsmethode, die völlig gleichmäßige Belichtung der Vergleichslinien sicherzustellen vermag.

Zu diesem Zweck wird mit Hilfe einer zweiten Blende *B* ein wohldefinierter Strahlenkegel ausgeblendet, der auch auf der Antikathode bzw. dem Sekundärstrahler einen ganz bestimmten Bereich ausschneidet, der allein zur Intensität auf dem Film beiträgt. Belichtet man nun durch Schwenken des Kristalls mit exakt konstanter Winkelgeschwindigkeit

derart, daß jede der Vergleichslinien an allen Stellen des Strahlenkegels gleich lange zur Intensität auf dem Film beitragen kann, so erhält man die Sicherheit, daß auch die unvermeidlichen mehr oder weniger erheblichen Schwankungen in der Helligkeit des Brennflecks bzw. des Sekundärstrahlers sowie die Schwankungen im Rohrbetrieb keine Fehlanalysen verursachen können. Es ist dazu nur notwendig, den Kristall so stark zu schwenken, daß während des Umwendens keine der Linien mehr belichtet werden kann.

Bei der Ausführung des Spektrographen wurde daher besondere Sorgfalt auf eine exakt arbeitende Schwenkvorrichtung gelegt[1]). Zu diesem Zweck ist der Kristallträger K mit dem Schneckenrad Sr fest verbunden, das über zwei Schnecken (S_1 und S_2) und ein Wendegetriebe von der mit dem Motor gekuppelten Achse A aus angetrieben werden kann. Die Achse A läuft stets im gleichen Sinne, um die nicht schnell genug ausführbare Umschaltung des Motorankers mit seiner relativ großen und schnell bewegten Masse zu vermeiden. Die Umschaltung an den Enden des durch die verstellbaren Halter H definierten Schwenkbereiches erfolgt durch eine evakuierte Quecksilberwippe Q. Die Umschaltung bewirkt, daß der Magnet M_1 das Stirnradpaar W losläßt und der Magnet M_2 es dafür anzieht. Das Stirnradpaar ist auf der Motorachse längs einer Feder verschiebbar, und die Schnecken drehen sich je nach der Stellung der Wippe im einen oder anderen Sinne.

Die Umschaltung erfolgt durch die Magnete sehr schnell, so daß keine Zeitverluste auftreten, und sehr zuverlässig. Die Ausführung der Wippe gestattet es, Schwenkwinkel von 1 bis 90^0 einzustellen, so daß beliebig große Bereiche belichtet werden können. Während der Schwenkung garantiert der Zahneingriff der Stirnräder völlig gleichmäßige Schwenkgeschwindigkeit, wozu auch die kräftige Ausführung der ganzen Vorrichtung beiträgt, die elastische Verbiegungen und ähnliches ausschließt.

Für Zwecke, bei denen Hochvakuum im Spektrographen nicht unbedingt erforderlich ist, ist zwischen Röntgenrohr und Spektrographen ein Fensterverschluß vorgesehen.

Der Spektrograph ist für qualitative und quantitative chemische Analyse bestimmt und erlaubt vor allem die gleichmäßige Belichtung des gesamten Spektrums bis zu Ablenkungswinkeln von etwa 120^0, was für

---

[1]) Herrn Mechanikermeister Eder sei für die gesamte technische Ausführung des Spektrographen und insbesondere für die von ihm stammende Konstruktion der Schwenkeinrichtung auch an dieser Stelle besonders gedankt.

Totalanalysen, wie sie insbesondere bei Mineralien in Betracht kommen, von großer Wichtigkeit ist[1]).

Für spezielle Zwecke kann auch der große Ablenkungswinkel von 120°, der bei anderen Konstruktionen nicht erreicht wird, von Bedeutung sein.

Der Spektrograph ist insbesondere mit der kleineren Dispersion auch für Kristallstrukturuntersuchungen mit langwelliger Strahlung im Hochvakuum geeignet. Zu diesem Zwecke kann der Kristallhalter durch einen entsprechenden Halter für den zu untersuchenden Kristall bzw. das Kristallpulver ersetzt werden.

Freiburg i. Br., Institut für physikalische Chemie der Universität.

[1]) Z. B. erforderte die röntgenspektroskopisch durchgeführte Analyse des Tucholiths (A. Faessler, Centr.-Bl. f. Min. 1931, Abt. A, Nr. 1, S. 10) eine große Anzahl von Einzelaufnahmen, die mit dem hier beschriebenen Spektrographen auf eine einzige vermindert werden können.

(Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Holland).

Die Lage der Absorptionsbanden verfärbter Alkalihalogenidkristalle.

Von **J. H. de Boer** und **W. de Groot** in Eindhoven (Holland).

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Mai 1933.)

Es wird betont, daß die von Fröhlich theoretisch abgeleitete Beziehung $\nu d^2 = 0{,}45\,\mathrm{cm^2\,sec^{-1}}$ sich auf den erregten Zustand eines verfärbten Kristallgitters bezieht und somit nicht ganz zu identifizieren ist mit der empirischen Beziehung Mollwos ($\nu d^2 = 0{,}50\,\mathrm{cm^2\,sec^{-1}}$), welche sich auf die Lichtabsorption durch an Lockerstellen gebundene Alkaliatome bezieht.

Vor einiger Zeit hat Mollwo[1]) gefunden, daß die Absorptionsbanden der verfärbten Alkalihalogenidkristalle der empirischen Beziehung

$$\nu d^2 = \text{const} \tag{1}$$

gehorchen, wobei d die Gitterkonstante in cm (Abstand zwischen Halogen- und Alkalikern) und ν die Frequenz des Absorptionsmaximums in $\mathrm{sec^{-1}}$ bedeutet. Es ergibt sich für die Konstante der Wert 0,50. Vor kurzem hat Fröhlich[2]) diese Beziehung auf quantenmechanische Weise zu beweisen versucht, indem er die Absorption infolge Anwesenheit von freien Elektronen im Gitter untersuchte. Infolge der Periodizität des Gitters (Periode $= 2\,d$) ist nach Peierls[3]), Kronig[4]), Brillouin[5]) nicht jede Elektronengeschwindigkeit zugelassen, sondern es treten im Impulsraum verbotene Gebiete auf. Der Energieabstand zwischen dem ersten und dem zweiten *zugelassenen* Gebiet beträgt, auch wenn man nach Brillouin dreidimensional rechnet, etwa

$$\frac{1}{16}\,\frac{h^2}{m\,d^2}, \tag{2}$$

so daß

$$\nu d^2 = h/16\,m = 0{,}45. \tag{3}$$

Allerdings gilt diese Beziehung, wie auch Fröhlich angibt, bei sehr geringen Potentialschwankungen im Gitter. Bei stark ausgeprägten

[1]) E. Mollwo, Göttinger Nachr. 1931, S. 97.
[2]) H. Fröhlich, ZS. f. Phys. **80**, 819, 1933.
[3]) R. Peierls, Ann. d. Phys. **4**, 121, 1930.
[4]) R. de L. Kronig, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 409, 1929; R. de L. Kronig u. W. G. Penney, ebenda **130**, 499, 1931.
[5]) L. Brillouin, Die Quantenstatistik. Berlin 1931. S. 281.

Potentialunterschieden, wie sie im Gitter tatsächlich auftreten, dürfte der Wert der Konstante etwas anders sein.

Es will uns scheinen, daß man jedoch nicht ohne weiteres berechtigt ist, das Resultat (3) als eine Bestätigung der Mollwoschen Beziehung anzusehen. Überlegt man sich nämlich, wie ein Alkaliatom in Verbindung mit einem Alkalihalogenidkristall vorkommen kann, so findet man folgende Fälle:

a) als freies Atom (außerhalb des Kristalles),
b) als adsorbiertes Atom (an der Oberfläche des Kristalles),
c) als Farbatom (adsorbiert an einer Lockerstelle im Kristall),
d) als Atom im Gitter (neutralisiertes Ion).

Man kann zunächst den Fall d auf zweierlei Weise hervorrufen, und zwar:

1. durch Einstrahlung kurzwelligen ultravioletten Lichtes (~ 2000 Å), wobei ein Elektron von einem Halogenion auf ein benachbartes Alkaliion übergeht[1]);

2. durch additive Verfärbung, wobei nach neueren Untersuchungen[2]) nicht Alkaliatome, sondern Elektronen in das Gitter hineindiffundieren.

Auch bei der Entstehungsart nach 1. ist es möglich, daß das Elektron nachher im Gitter wandert und es braucht somit auch dann nicht immer neben dem Alkaliatom ein Halogen anwesend zu sein. In beiden Fällen 1 und 2 bleiben jedoch die entstandenen Alkaliatome nur dann längere Zeit als stabile Atome bestehen, wenn sie sich an Gitterstörungen (Lockerstellen) befinden[3]) (Fall c).

Bei Lichteinstrahlung (mit langwelligem Licht ~ 6000 Å) in die von diesen an Lockerstellen adsorbierten Alkaliatomen (Fall c) hervorgerufenen Absorptionsbanden, die der von Mollwo gefundenen Beziehung gehorchen, entsteht ein „erregter Zustand"[4]).

---

[1]) Dieser Prozeß findet nicht nur an Lockerstellen statt, wie gelegentlich gemeint wurde, sondern mit den gewöhnlichen Ionen des Gitters; vgl. dazu W. Klemm, ZS. f. Phys. **82**, 529, 1933.

[2]) N. Stasiw, Göttinger Nachr. 1932, S. 261; R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **77**, 421, 1932.

[3]) Vgl. E. Rexer, ZS. f. Phys. **76**, 735, 1932 (additive Verfärbung); R. Hilsch u. R. W. Pohl, ebenda **64**, 606, 1930 (photochemische Verfärbung).

[4]) Bei den photochemisch verfärbten Kristallen, wobei sich im Gitter, sei es neben dem Alkaliatom, sei es in einigem Abstand, Halogenatome befinden, findet daneben „Entfärbung" (Rückkehr des Elektrons vom Alkaliatom zum Halogenatom) statt.

Dabei wird die Absorptionsbande erniedrigt und es entsteht eine breite etwas mehr nach Rot liegende Absorptionsbande, die offenbar dem Fall d entspricht[1]).

Dieser Zustand ist kein stabiler. Im Laufe der Zeit kehrt Zustand c zurück.

Wir wollen die Fälle a bis d durch eine Zeichnung verdeutlichen. Zunächst stellen die Fig. 1 bis 4 die Atome im Zustand a bis d schematisch dar. Die Figuren 5 bis 8 veranschaulichen die zugehörigen Absorptions-

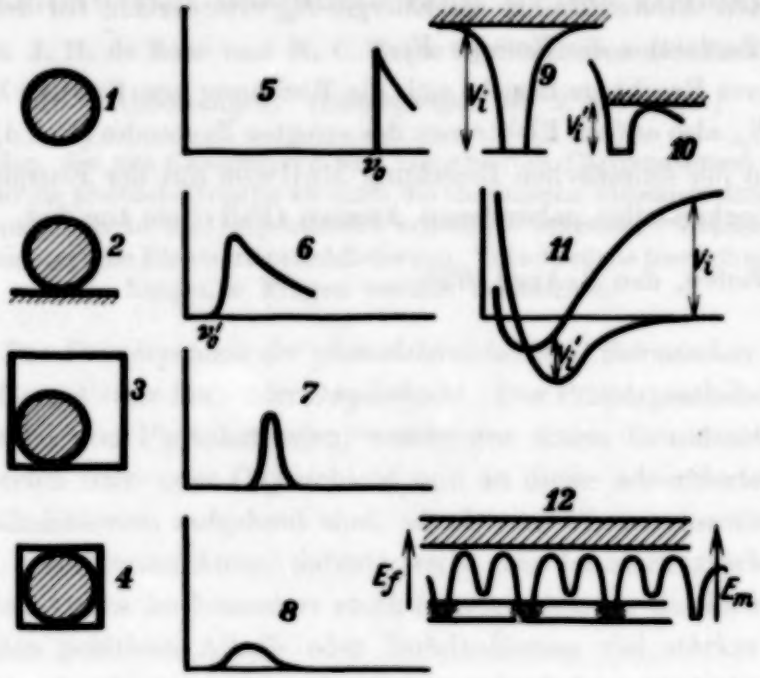


Fig. 1 bis 12.

banden[2]). Die Rotgrenze ν_0 des freien Atoms entspricht der Ionisierungsspannung V_i. Bei einem an einer Salzoberfläche mit negativen Außenionen adsorbierten Atom ist diese Grenze nach ν_0' verschoben[3]) und zugleich etwas verwaschen (entsprechend der Empfindlichkeitskurve, z. B. einer Ag—CaF_2—Cs- oder einer Ag—Cs_2O—Cs-Photozelle).

Fig. 9 und 10 geben das zu den Fällen a und b gehörige Potentialfeld des optischen Elektrons wieder. Die Erniedrigung der Ionisierungsgrenze durch Abbau der Potentialschwelle ist in 10 angedeutet. Dasselbe ist in

[1]) Vgl. W. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **64**, 606, 1930; **68**, 721, 1931.

[2]) Die (kurzwellige) Bande der photochemischen Verfärbung ist in diese Abbildung nicht eingezeichnet worden.

[3]) J. H. de Boer u. M. C. Teves, ZS. f. Phys. **73**, 192, 1931; J. H. de Boer, Chem. Weekblad **29**, 34, 1932.

etwas anderer Weise aus den Potentialkurven des Atoms bzw. des Ions (Fig. 11) abzulesen, welche die Änderung der potentiellen Energie des Systems Atom (Ion)-Oberfläche wiedergeben. Der Zusammenhang der Absorptionskurven 7 und 8 , welche sich auf die Fälle c und d beziehen, erhellt aus Fig. 12. In dieser Figur ist das Potentialfeld für das optische Elektron im Gitter und in einem an einer Lockerstelle adsorbierten Atom wiedergegeben. Damit das Elektron im Gitter wandert, ist es nötig, es mindestens auf das nächst höhere Niveau zu heben. Dazu ist für den Fall des adsorbierten Atoms (Fall c) die Energie E_m erforderlich, für den Fall des erregten Zustandes die Energie E_f.

Unseres Erachtens bezieht sich die Rechnung von Fröhlich auf diese Energie E_f, also auf die Elektronen des erregten Zustandes (Fall d), während man es in der empirischen Beziehung Mollwos mit der Energie E_m, also mit an Lockerstellen gebundenen Atomen (Fall c) zu tun hat.

Eindhoven, den 8. April 1933.

(Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven/Holland.)

Thermische und photoelektrische Emission von Cäsium-Cäsiumoxydkathoden und deren Beeinflussung durch Einbau von Cäsiumatomen in das Dielektrikum.

Von **J. H. de Boer** und **M. C. Teves** in Eindhoven (Holland).

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Mai 1933.)

Bei Kathoden, die aus Cäsiumoxyd mit adsorbierten Cäsiumatomen bestehen, kann sowohl die photoelektrische als auch die thermische Emission durch Einbau von Cäsiumatomen in die Oxydschicht erheblich verbessert werden. Dieser Einbau erleichtert die Elektronennachlieferung. Verschiedene hiermit zusammenhängende Fragen werden besprochen.

§ 1. Der Primärprozess der photoelektrischen und thermischen Emission bei Kathoden mit einer Salz- oder Oxydschicht. Das Primärgeschehen bei der Photoemission von Photokathoden, welche aus einem Grundmetall, einer adsorbierenden Salz- oder Oxydschicht und an dieser adsorbierten Alkali- oder Erdalkaliatomen aufgebaut sind, ist als eine Photoionisation der gesonderten, adsorbierten Atome aufzufassen[1]). Die Ionisierungsarbeit dieser adsorbierten Atome ist besonders stark herabgesetzt, da die im Primärakt entstehenden positiven Alkali- oder Erdalkaliionen viel stärker von der Salzschicht adsorbiert werden als die ursprünglichen neutralen Atome. Besonders deutlich sieht man dies mit Hilfe von Potentialkurven[2]).

In Fig. 1 gibt Kurve *a* die Änderungen der potentiellen Energie des Systems (Oberfläche + Atom), wenn man das Atom vom nicht adsorbierten Zustande *A* ausgehend sich der Oberfläche nähern läßt. Die numerischen Werte der Figur beziehen sich auf den Fall, daß Cs an CaF_2-Schichten adsorbiert ist.

In *B*[3]) befindet sich das adsorbierte Atom in seiner Gleichgewichtslage, r_A ist der Gleichgewichtsabstand zur Oberfläche, Q_A ist die Adsorptionsenergie.

---

[1]) J. H. de Boer u. M. C. Teves, ZS. f. Phys. **73**, 192, 1931.

[2]) J. H. de Boer, Chem. Weekblad **29**, 34, 1932.

[3]) *Anmerkung bei der Korrektur.* Leider sind die Buchstaben *B* (Minimum der Kurve *a*) und *C* (horizontale Strecke von Kurve *b*) in Fig. 1 nicht eingezeichnet.

Wenn man das freie Atom ionisiert, muß die Ionisierungsarbeit I zugeführt werden und man gelangt auf die Potentialstufe C[1]). Wenn man das Ion sich der Oberfläche nähern läßt, können die Änderungen der potentiellen Energie des Systems durch Kurve b dargestellt werden.

Durch Lichtabsorption im adsorbierten Zustande kann man von Punkt B der Kurve a auf den senkrecht darüberliegenden Punkt D der Kurve b gelangen, wobei ein Elektron emittiert wird. Es ist dies ein spezieller Fall des allgemeinen Effektes, daß die Lage eines Absorptionsbandes durch Adsorption verschoben wird[2]).

Der vertikale Abstand B—D ist die $h\nu_r$ der Rotgrenze der Photoemission. Oberhalb C und D liegt das durch Schraffierung angegebene

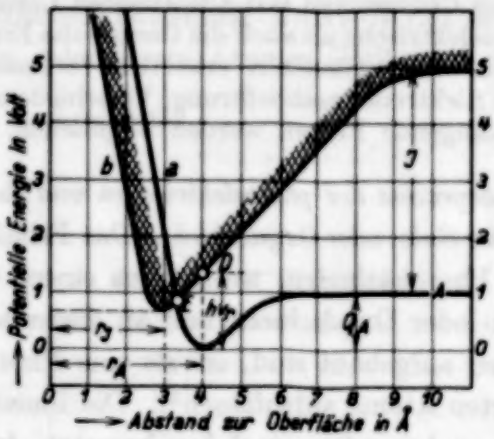


Fig. 1.

Potentialkurven für das absorbierte Cäsiumatom bzw. Ion.

Gebiet der kontinuierlichen Lichtabsorption, wobei das Elektron mit kinetischer Energie abgelöst wird. Wir sehen hier, daß durch die größere Anziehung der positiven Ionen durch die Oberfläche $h\nu_r$ viel kleiner ist als I, wodurch die Photoionisationsbande stark nach Rot verschoben ist. Die ganze spektrale Empfindlichkeitskurve der selektiven Photoemission entsteht durch Überlagerung vieler dieser verschobenen Ionisationsbanden für die verschieden stark adsorbierten Atome.

Aus den Potentialkurven von Fig. 1 kann man entnehmen, daß auch durch Temperaturerhöhung eine Ionisierung des adsorbierten Atomes hervorgerufen werden kann[3]). Wenn nämlich die Temperaturschwingungen

---

[1]) Siehe Fußnote 3 Seite 521.
[2]) J. H. de Boer, ZS. f. phys. Chem. (B) **18**, 49, 1932.
[3]) J. H. de Boer, Chem. Weekblad, l. c.

der Kurve a entlang so groß werden, daß der Schnittpunkt E beider Kurven erreicht wird, ist eine gewisse Wahrscheinlichkeit vorhanden, daß spontane Ionisation stattfinden wird. Das Elektron wird dabei thermisch emittiert. Man sieht, daß die dazu benötigte Energie kleiner ist als $h\nu_r$, so daß damit verstanden werden kann, daß bei diesen zusammengesetzten Kathoden, im Gegensatz zu metallischen Kathoden, die Austrittspotentiale der photoelektrischen und der thermischen Emission *nicht* die gleichen sind.

Eine besonders sorgfältige Untersuchung von Campbell[1]) hat gezeigt, daß bei Kathoden, bei welchen Cs an Cs_2O adsorbiert wurde, die photoelektrische Austrittsarbeit 0,95 Volt betrug, hingegen die thermische 0,6 Volt.

§ 2. Der Primärprozeß bei metallischen Kathoden, die mit Alkaliatomen bedeckt werden. Wenn Alkaliatome (oder andere Atome elektropositiver Elemente) nicht an einer Salz- (Oxyd-) Schicht, sondern an einer Metalloberfläche adsorbiert werden, erniedrigen sie das Austrittspotential des Grundmetalls. In letzter Zeit ist von Ives und Briggs[2]), sowie von Suhrmann und Schallamach[3]) gezeigt worden, daß bei der Photoemission solcher Kathoden die Elektronen aus dem Grundmetall stammen, wenn die Besetzungsdichte der adsorbierten Atome noch klein ist. Die ersten adsorbierten Alkaliatome dienen nur dazu, die Austrittsarbeit des Grundmetalls zu verringern, also die Grenzwellenlänge nach Rot zu verschieben. Diese erniedrigende Wirkung ist, wie bei der thermischen Emission, auf Grund der mit ihrer positiven Seite nach außen gekehrten Dipole der adsorbierten Atome zu verstehen[4]).

Wichtig dabei ist, daß sich die Grenzwellenlänge bei zunehmender Besetzung der Oberfläche mit Alkaliatomen kontinuierlich nach längeren Wellen verschiebt. Bei der Adsorption an einer Salzschicht dagegen hat die Grenzwellenlänge schon bei den kleinsten Besetzungen ihren längstwelligen Wert, und dieser bleibt bei zunehmender Besetzung praktisch konstant; nur die totale Emission steigt[5]).

In idealen Fällen könnte man sagen, daß bei der Adsorption der ersten Alkaliatome an *Metallen* die *Erniedrigung des Austrittspotentials* und somit

---

[1]) N. R. Campbell, Phil. Mag. (7) **12**, 185, 1931.
[2]) H. E. Ives u. H. B. Briggs, Phys. Rev. **40**, 802, 1932.
[3]) R. Suhrmann u. A. Schallamach, ZS. f. Phys. **79**, 153, 1932.
[4]) Vgl. W. Schottky u. H. Rothe, im Handb. d. Experimentalphysik Bd. 23 [2], S. 160ff.
[5]) J. H. de Boer u. M. C. Teves, ZS. f. Phys. **65**, 489, 1930; **73**, 192, 1931.

der Logarithmus des Emissionsstromes, bei der Adsorption an *Salzschichten* aber die *Emission* selber sich proportional der Besetzung ändert.

Bei größeren Besetzungsdichten der adsorbierten Atome ändert sich die Sache, in beiden Fällen verschiebt sich die Grenzwellenlänge nach Violett. Suhrmann und Schallamach[1]) zeigten nun, daß auch bei der Adsorption an einer Metalloberfläche eine spektrale selektive Photoemission erhalten wird, sobald diese Rückkehr der Rotgrenze eintritt, wobei angenommen wird, daß eine zweite adsorbierte Alkaliatomschicht sich über die erste lagert, so daß die Monoschicht die Rolle einer Zwischenschicht übernimmt. Ob dabei nun auch die spektrale selektive Photoemission von einer Photoionisation der in dieser zweiten Schicht adsorbierten Alkaliatome herrührt, wie bei den an einer Salzschicht adsorbierten Atomen, ist nicht ohne weiteres zu sagen.

Suhrmann und Schallamach machen darauf aufmerksam, daß diese zweite Schicht nicht in gleicher Weise polarisiert ist wie die erste, sondern eher in entgegengesetztem Sinne, wodurch eine Rotverschiebung der Photoionisationsbande stattfinden kann (wie bei den Salzschichten). Das könnte eventuell der Fall sein, wenn diese Atome sich zwischen die Atome der ersten Schicht lagern.

Lagern sie sich aber über die Atome der ersten Schicht, so könnte man denken, daß eine Lichtabsorption, die sie anregt, schon zu einer Elektronenemission führen kann, da das angeregte Atom mit dem unterliegenden ein Molekülion und ein Elektron bilden kann, wie es von Mohler und Boeckner[2]) und von Freudenberg[3]) bei dampfförmigem Cäsium gefunden wurde.

§ 3. Die Elektronennachlieferung durch die Schicht hindurch. Nach erfolgter Ionisierung der adsorbierten Atome müssen die gebildeten Alkaliionen wieder neutralisiert werden, wozu Elektronen aus dem Grundmetall durch die Zwischenschicht hindurch herangezogen werden müssen. Bei dünnen Salz- oder Oxydschichten, wie man früher ausschließlich gebrauchte, geht dies ohne weiteres; so waren die von Campbell[4]), von Koller[5]) und von Bainbridge und Charlton[6]) früher benutzten Oxydzwischen-

---

[1]) R. Suhrmann u. A. Schallamach, l. c.
[2]) F. L. Mohler u. C. Boeckner, Bur. of Stand Journ. of Res. **5**, 51, 1930.
[3]) K. Freudenberg, ZS. f. Phys. **67**, 417, 1931.
[4]) N. R. Campbell, Phil. Mag. **6**, 633, 1928; "Photoelectric Cells and their Applications" (Phys. Soc. London 1930), S. 10.
[5]) L. R. Koller, Phys. Rev. **33**, 1082, 1929.
[6]) Vgl. L. R. Koller, Phys. Rev. **36**, 1639, 1930.

schichten ein bis zehn Atome dick, während auch wir mit dünnen Oxydschichten oder mit Salzschichten von einem derartigen lamellaren Aufbau gearbeitet haben[1]), daß die Elektronennachlieferung glatt verläuft.

Bei dickeren Salz- oder Oxydschichten aber haben wir gezeigt[2]), daß man eine wesentliche Verbesserung der Elektronennachlieferung erhält, wenn man durch Einbau von Alkaliatomen den Schichten eine photoelektrische Leitfähigkeit erteilt. Nicht nur wird dabei eine viel bessere Sättigungskurve erhalten, auch die Gesamtemission steigt erheblich, während die Rotgrenze sich nach längeren Wellen verschoben hat. Diesen Einbau von Alkaliatomen kann man in der Weise erreichen, daß man die Schichten in Gegenwart von Alkalidampf erhitzt, eine Methode also, die der aus den Arbeiten Pohls[3]) bekannten Methode der additiven Verfärbung ähnlich ist.

Eine ähnliche Arbeitsmethode ist auch von Campbell[4]) befolgt worden, wobei er ebenfalls zu größeren Gesamtempfindlichkeiten gelangt. Dabei untersucht Campbell auch die thermische Elektronenemission und bemerkt, daß bei einer und derselben Kathode die thermische Emission und die Photoemission parallel gehen, steigt die eine, so steigt auch die andere, und umgekehrt.

Es lag nun auf der Hand, zu erwarten, daß der Einbau von Cäsiumatomen in das Cäsiumoxydgitter ebenfalls die thermische Elektronenemission, dem Fall nichteingebauter Schichten gegenüber, erhöht hat. In diese Richtung weist schon der Umstand, daß Campbell eine Austrittsarbeit von 0,6 Volt findet, während Koller[5]) früher 0,75 Volt gefunden hat. Die Potentialkurven der Fig. 1 zeigen, daß zwar die Austrittsarbeit und die photoelektrische Rotgrenze verschieden sind, daß aber eine Erniedrigung der einen wohl auch eine Erniedrigung der anderen mit sich bringen wird. Wir haben nun früher gefunden, daß durch den Cäsiumeinbau die photoelektrische Rotgrenze sich von 1,15 μ (1,07 Volt) auf 1,4 μ (0,88 Volt) änderte, also auf 0,8 ihres ursprünglichen Wertes fiel, während der Campbellsche Wert der Austrittsarbeit ebenfalls 0,8 dessen von Koller ist.

Es war aber noch erwünscht, durch einen besonderen Versuch festzustellen, ob auch die totale thermische Elektronenemission durch den

[1]) J. H. de Boer u. M. C. Teves, ZS. f. Phys. **65**, 489, 1930.
[2]) J. H. de Boer u. M. C. Teves, ZS. f. Phys. **74**, 604, 1932.
[3]) Vgl. Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **37**, 889, 1926.
[4]) N. R. Campbell, Phil. Mag. **12**, 174, 1931.
[5]) L. R. Koller, Phys. Rev. **33**, 1082, 1929.

Einbau erhöht wird. Auch für die thermische Elektronenemission werden doch die eingebauten Atome die Elektronennachlieferung fördern. Für eingebaute Atome gelten ähnliche Potentialkurven wie für die oberflächlich adsorbierten, so daß auch hier außer der photoelektrischen Ionisierung, wie sie in kompakten verfärbten Kristallen aus den Arbeiten Pohls[1]) schon längst bekannt ist, eine thermische Ionisierung bestehen muß.

Diese thermische Ionisierung ist nun kürzlich im Pohlschen Institut durch sehr schöne Versuche von Stasiw[2]) nachgewiesen worden. Bei erhöhter Temperatur spalten die eingebauten Atome ihre Elektronen ab, und wenn ein elektrisches Feld angelegt wird, wandern diese freigekommenen Elektronen nach der positiven Seite hin. Diese Versuche bestätigen in schöner Weise unsere Auffassung, daß auch die durch innere Adsorption gebundenen Atome sich ähnlich verhalten wie die an der Oberfläche adsorbierten.

§ 4. Die Vergleichung von Kathoden mit und ohne eingebaute Cäsiumatome. Die Versuche wurden in folgender Weise gemacht. Es wurden zwei Photozellen (*A* und *B* in Fig. 2) hergestellt, welche in gleicher Weise durch Verdampfung des Silbers im Hochvakuum von den versilberten Wolframspiralen *a* versilbert sind. Ein kleines Nickelblech *b* besorgte die Aussparung eines Fensters auf der Glaswand. *c* sind eingeschmolzene Platindrähte, die mit dem Silberspiegel in Berührung stehen.

Während Zelle *A* direkt mit dem Spezialkühler *K*[3]) in Verbindung steht, ist in die entsprechende Leitung für Zelle *B* eine Durchstoßkapillare *D* eingebaut, mit einer Nebenleitung *C*. Kleine abschmelzbare Seitenröhren *E* enthielten ein Gemisch von Zirkoniumpulver und Cäsiumchromat, daß bei Erhitzung Cäsium liefert[4]).

Nach gründlichem Auspumpen bei 400° C, einschließlich des Kühlers *K*, werden die Silberspiegel durch langsame Verdampfung hergestellt, nachher werden diese Spiegel oxydiert in der Weise, daß in beiden Zellen dieselbe Menge Sauerstoff durch kathodische Glimmentladung gebunden wird, und zwar 5 μ Mol. O_2 pro 50 cm² Spiegeloberfläche. Dies entspricht also einer Menge von etwa 20 Molekülen Ag_2O pro 10^{-16} cm², einer Schicht also von etwa 200 bis 300 Molekülen Ag_2O.

---

[1]) Vgl. z. B. B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen. Berlin 1928.

[2]) O. Stasiw, Göttinger Nachr., Math.-Phys. Kl. 1932, Heft 3.

[3]) Zwischen *K* und dem Pumpaggregat befand sich natürlich noch die gebräuchliche flüssige Luft-Falle.

[4]) J. H. de Boer, J. Broos u. H. Emmens, ZS. f. anorg. u. allg. Chem. **191**, 113, 1930.

Nach Abpumpen des Sauerstoffs wird das Cäsium freigemacht, und zwar in beiden Zellen ungefähr 30 μg Atome. Das Cäsium wird vorsichtig in die Zelle hineindestilliert, wo es sich mit dem Ag_2O zu Cs_2O und Ag umsetzt, das Seitenröhrchen abgeschmolzen, der Umweg C zugeschmolzen und flüssige Luft in den Kühler K geführt. Jetzt werden beide Zellen und der Kühleransatz bis zur Stelle H in einen auf 160° C geheizten Ofen gebracht.

Zelle A wird dabei also fortwährend evakuiert, so daß das überschüssige Cäsium sofort entfernt wird. In Zelle B hingegen wird während dieser Zeit die Cs_2O-Schicht in Cäsiumdampf (praktisch bei dem Sättigungsdruck des Cs bei 160°, ungefähr 10^{-2} mm Hg) erhitzt, was die Eindiffusion des Cs in die Cs_2O-Schicht hinein bewirkt. Nach einer Viertelstunde ist der durch das überschüssige Cs verursachte Kriechstrom in Zelle A verschwunden. Nach weiteren fünf Minuten wird der Ofen heruntergelassen und der Photostrom gemessen. Zelle A gibt 4 μA/Lumen, Zelle B 0,6 μA/Lumen.

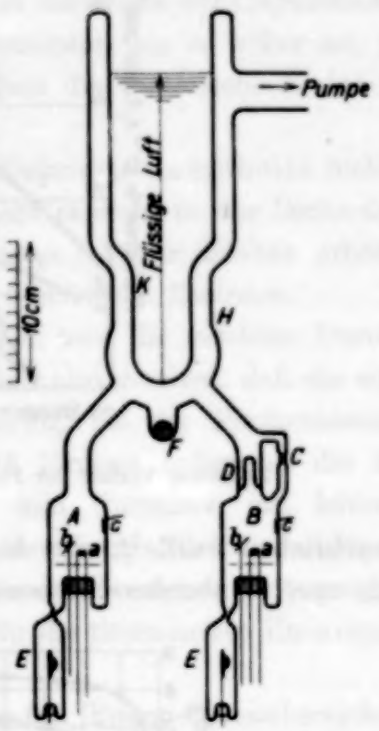


Fig. 2.
Apparat zur Herstellung der Cäsium-Cäsiumoxydschichten.

Nun wird die Durchstoßkapillare D mit der Eisenkugel F zertrümmert. Von diesem Augenblick an kann auch aus Zelle B das überschüssige Cäsium entweichen.

Jetzt wird wieder auf 160° C geheizt bis auch in Zelle B der Kriechstrom praktisch verschwunden ist. Nach Abkühlung wird wieder die Lichtempfindlichkeit gemessen, bei Zelle A ist sie 4 μA/Lumen geblieben, bei B auf 6 μA/Lumen gestiegen, also schon größer als bei A. Die thermische Emission bei 160° C ist noch sehr klein. Es wird nun wieder auf 160° geheizt und nach bestimmten Zeitintervallen werden thermische Emission (bei 160° C) und Photoemission (bei Zimmertemperatur) gemessen.

Die Resultate dieser Messungen findet man in Fig. 3, Kurve I A bzw. I B geben den Verlauf der Photoemission in μA/Lumen für Zelle A bzw. Zelle B, Kurve II A bzw. II B den Verlauf der thermischen Emission in μA bei 160° C.

Alle Kurven erreichen also bei fortschreitender Entfernung des Cäsiums, sowohl für die thermische Emission wie für die Photoemission, ein Maximum, welche Maxima zeitlich praktisch zusammenfallen.

Wir geben nur den Verlauf der Kurven für diesen einen Versuch. Der Versuch wurde mehrmals mit immer gleichem Resultat wiederholt. Die Stromspannungskurven der *B*-Zellen zeigen auch wieder, wie früher schon

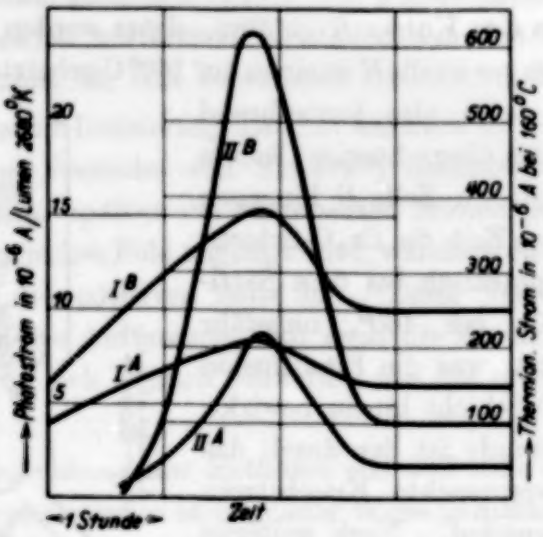


Fig. 3.
Zeitlicher Verlauf der Photoströme bzw. thermische Emissionsströme.

beschrieben wurde[1]), eine bessere Sättigung, wie wir z. B. in Fig. 4 noch für zwei in obenbeschriebener Weise hergestellte Zellen sehen lassen, wo

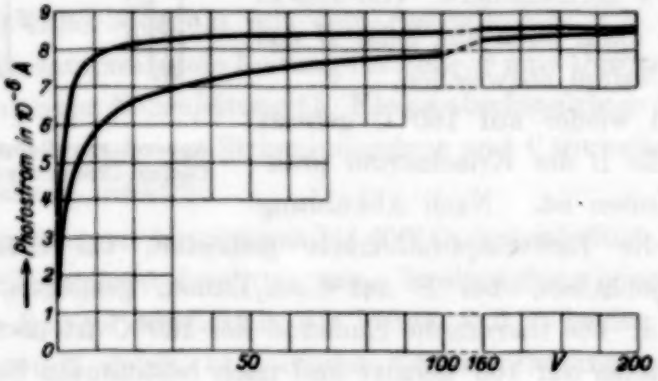


Fig. 4. Stromspannungskurven.
Die obere Kurve bezieht sich auf eine Kathode mit viel eingebauten Cäsiumatomen (Zelle *B*); die untere Kurve auf eine Kathode einer Zelle *A*. Die Kurve *A* ist zum besseren Vergleich mit 5 multipliziert.

Kurve *B* sich wieder auf eine mit eingebauten Cäsiumatomen versehene Schicht bezieht. Kurve *A* ist, zu besserem Vergleich ihrer Gestalt mit Kurve *B*, mit 5 multipliziert.

[1]) J. H. de Boer u. M. C. Teves, ZS. f. Phys. **74**, 609, 1932.

Es besteht also ein Parallelismus zwischen thermischer Elektronenemission und Photoemission, wie auch Campbell[1]) schon beschreibt. Aus den Arbeiten Campbells geht aber hervor, daß dieses Zusammengehen nur bei den Änderungen an einer und derselben Kathode vorhanden ist, daß aber bei Vergleich verschiedener Zellen diejenigen mit der höchsten Photoemission die niedrigste thermische Emission haben. Dieser letzte Umstand wird von Campbell Unterschieden in der Dicke der Oxydschicht zugeschrieben, in dem Maße, daß die Photoemission um so höher ist, je dicker die Schicht ist, während zu gleicher Zeit die thermische Emission dann kleiner ist.

Unsere Resultate widersprechen diesen Befunden Campbells nicht. Der Unterschied in den Zellen *A* und *B* besteht ja nicht in der Dicke der Schicht, sondern im Einbau von Cäsiumatomen. Dieser Einbau erhöht nun sowohl die Photoemission wie auch die thermische Emission.

§ 5. Das Maximum der selektiven Emission und die selektive Durchlässigkeit der Salz- oder Oxydschicht. Wir haben also gesehen, daß die eingebauten Cäsiumatome sowohl die Nachlieferung bei der Photoemission wie auch bei der thermischen Emission stark fördern, indem sie die dielektrische Zwischenschicht photoelektrisch und thermisch gut leitend machen. Der Versuch Stasiws, der diese thermische Elektronenleitung direkt experimentell zeigt, ist also nicht nur für das Verstehen photographischer Prozesse[2]) wichtig, sondern er ist auch für die thermischen Emissionsprobleme bedeutungsvoll.

Nun werden nur Elektronen in bestimmten Energieniveaubereichen durch solche Salzgitter hindurchgelassen und es fragt sich noch, ob die spektrale selektive Emission der Kathoden mit einem selektiven Durchlassen zusammenhängt.

Fowler[3]) hat in solchem selektiven Durchlassen der Leitungselektronen des Grundmetalles den Grund der selektiven Photoemission gesehen. Seine Ableitung gilt nur für monomolekulare Belegungen von aus elektronegativen und elektropositiven Atomen zusammengesetzten Atompaaren auf der Metalloberfläche, in der Weise z. B., daß zwischen die monoatomare Cäsiumschicht und das Grundmetall sich noch eine monoatomare Sauerstoffschicht gelagert hat. In diesem Fall können die Photoelektronen auch wirklich aus dem Grundmetall, dessen Austrittspotential erniedrigt ist, stammen (s. auch § 2).

---

[1]) N. R. Campbell, Phil. Mag. **12**, 173, 1931.
[2]) R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **77**, 421, 1932.
[3]) R. H. Fowler, Proc. Roy. Soc. London (A) **128**, 123, 1930.

Olpin[1]) hat versucht, diese Auffassung auch auf Fälle auszudehnen, wo dickere Salzgitter die Träger adsorbierter photoelektrischer Atome sind. Nun ist eine derartige Auffassung nicht aufrechtzuhalten, denn erstens ist die photoelektrische Emission hier nicht an das Vorhandensein des Grundmetalls gebunden, zweitens ist nicht einzusehen, wie dicke Schichten mehr Elektronen aus dem Grundmetall fördern können als dünne, drittens darf die Höchstenergie der Leitungselektronen des Grundmetalls nicht ohne weiteres dem Energieniveau des Potentialminimums in dem Salzgitter gleichgesetzt werden[2]).

Doch ist es möglich, daß einem solchen selektiven Durchlassen durch das Salzgitter hindurch wohl hier eine gewisse Bedeutung zukommt, *nicht* aber für den Primärmechanismus, sondern für die Nachlieferung, für diejenigen Elektronen also, die die durch die Photoionisierung entstandenen adsorbierten positiven Ionen neutralisieren müssen. Kürzlich hat Fröhlich[3]) gezeigt, daß der Energieunterschied zwischen den mittleren Lagen des unteren Energieniveaubereiches für Elektronen im Salzgitter und des nächst höheren ungefähr

$$\frac{h^2}{16\,m\,d^2}$$

beträgt, wo h die Plancksche Konstante, m die Masse eines Elektrons und d die Gitterkonstante (im Falle kochsalzähnlicher Gitter) bedeutet. Da wir annehmen müssen, daß nur die Elektronen in dem oberen Energieniveaubereich im Felde laufen können, kann man hieraus schließen, daß durch Aufnahme eines Lichtquants:

$$h\nu = \frac{h^2}{16\,m\,d^2}$$

Elektronen, die in der Salz- oder Oxydschicht vorhanden sind, zu der Leitung, also zu der Nachlieferung beitragen können. Dieser Ausdruck unterscheidet sich nur um einen Faktor 2 von dem Fowlers[4]), und wenn man nun annimmt, daß die hierdurch bedingte günstigste Nachlieferung mit dem Maximum der gemessenen selektiven Photoemission der Kathode zusammenhängt, kann man wieder im Sinne Olpins[5]) aus den gefundenen Maxima die d-Werte berechnen und findet dann d-Werte, die um einen Faktor $\sqrt{2}$

---

[1]) A. R. Olpin, Phys. Rev. **38**, 1745, 1931.

[2]) Vgl. auch die von L. B. Linford, Rev. Mod. Physics **5**, 34, 1933 erwähnten Schwierigkeiten.

[3]) H. Fröhlich, ZS. f. Phys. **80**, 819, 1933.

[4]) R. H. Fowler, l. c.

[5]) A. R. Olpin, l. c.

kleiner sind als diejenigen Olpins, wodurch sogar eine bessere Übereinstimmung mit den Gitterabständen erzielt wird.

Wenn nun Alkaliatome in die Schicht hineingebaut sind, hängt die günstigste Nachlieferungsbedingung auch mit den Absorptionsspektren dieser eingebauten Atome zusammen und es gilt der empirisch von Mollwo[1]) gefundene Ausdruck:

$$\nu d^2 = 0{,}50\ \text{sec}^{-1}\ \text{cm}^2,$$

wo ν die Frequenz der Mitte des Absorptionsbandes bedeutet. Dieser Ausdruck unterscheidet sich nur um 10% von dem Fröhlichs[2]), so daß auch hier ungefähr dieselbe Bedingung gilt. Eine allzu gute Übereinstimmung

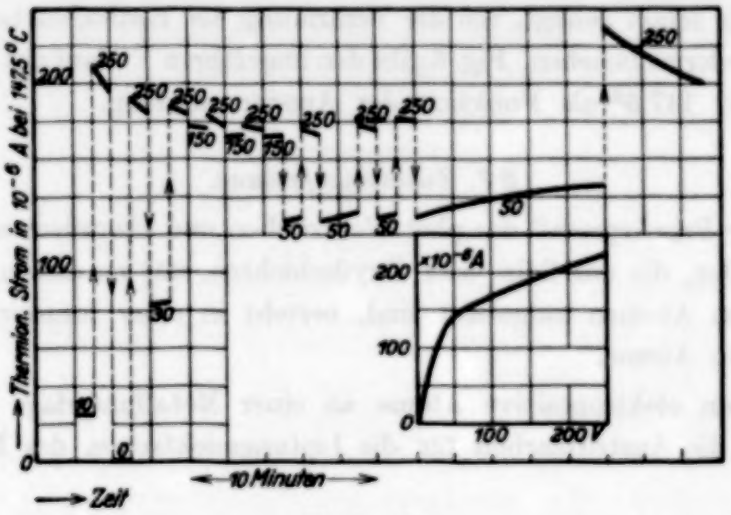


Fig. 5 und 6.
Fig. 5. Ermüdungserscheinungen bei der thermischen Emission.
Fig. 6. Stromspannungskurven bei der thermischen Emission.

der selektiven photoelektrischen Maxima mit den hier besprochenen Ausdrücken kann natürlich mit Hinsicht auf den nicht idealen Kristallbau der Salz- oder Oxydschichten und den Näherungscharakter der Ausdrücke nicht erwartet werden. Wir sehen aber, daß sowohl mit als ohne Anwesenheit eingebauter Alkaliatome die selektiven *Maxima* zwar scheinbar der Fowlerschen Theorie gehorchen *können*, daß aber der Mechanismus ganz anders aufgefaßt werden muß.

§ 6. Ermüdungserscheinungen bei der thermischen Emission. Bei den früher beschriebenen Ermüdungserscheinungen haben wir gesehen, daß

[1]) E. Mollwo, Göttinger Nachr. 1931, S. 97.
[2]) Sie dürfen aber nicht, wie Fröhlich es tut, identifiziert werden; siehe dazu J. H. de Boer und W. de Groot, ZS. f. Phys. **83**, 517, 1933.

die Ermüdung bei höheren Spannungen größere Werte annimmt als bei niedrigen, was einer elektrolytischen Hineinwanderung der beim Primärprozeß gebildeten und noch nicht neutralisierten Cäsiumionen zugeschrieben werden muß. Diese Erscheinung kann man also bei der thermischen Elektronenemission der Kathoden auch erwarten[1]).

Es wurde deshalb die thermische Emission bei 147,5° C und bei verschiedenen Spannungen gemessen. In Fig. 5 sind die Messungen wiedergegeben. In der Tat sieht man, daß bei 250 Volt die Emission mit der Zeit stark sinkt, bei 150 Volt annähernd konstant bleibt, während nach Ermüdung bei beispielsweise 250 Volt eine Erholung bei 50 Volt gefunden wird, indem wahrscheinlich hier die Rückdiffusion durch die Schicht hindurch bei dieser Temperatur schon genügt, um die Verarmung der Kathodenoberfläche an Cäsium wieder zu beheben. Fig. 6 gibt den ungefähren Verlauf des Emissionsstromes bei 147,5° als Funktion der Anodenspannung.

§ 7. Zusammenfassung.

1. Der Primärprozeß der photoelektrischen und thermischen Emission bei Kathoden, die aus Salz- oder Oxydschichten, mit an diesen Schichten adsorbierten Atomen aufgebaut sind, besteht in einer Ionisierung dieser adsorbierten Atome.

2. Wenn elektropositive Atome an einer Metallunterlage adsorbiert sind, wird die Austrittsarbeit für die Leitungselektronen des Metalls erniedrigt.

3. Der Unterschied beider Kathodenarten kann schematisch folgenderweise skizziert werden:

Dielektrische Kathoden:	Metallische Kathoden:
$h\nu_r = e\varphi_0$	$h\nu_r = e\varphi_0$
$h\nu_r$ konstant	$\Delta\varphi \sim N$
$i \sim N$	$\log i \sim N$

wo $h\nu_r$ die photoelektrische Rotgrenze, $e\varphi_0$ die Austrittsarbeit für die thermische Emission, N die Anzahl adsorbierter Atome pro Quadratzentimeter und i der Emissionsstrom bedeuten.

4. Wenn bei den Salz- oder Oxydschichten enthaltenden Kathoden die Dicke der Salz- oder Oxydschichten von der Größenordnung 100 oder

[1]) Die anderen Ermüdungserscheinungen, die dem Hängenbleiben der Elektronen im Oxydgitter zugeschrieben werden müssen, treten bei der thermischen Emission natürlich nicht auf.

mehr Moleküle gewählt wird, kann man die photoelektrische und wie jetzt bewiesen wird, auch die thermische Emission stark fördern, indem man die Elektronennachlieferung durch die Schichten hindurch durch Einbau von Alkaliatomen erleichtert.

5. Es wird besprochen, inwiefern die selektive Durchlässigkeit für Elektronen bestimmter Geschwindigkeiten mit dem Maximum der spektralen selektiven Photoemission zusammenhängen kann.

6. Bei der thermischen Emission kann bei höheren Spannungen ein gewisser Ermüdungseffekt beobachtet werden.

Eindhoven, den 6. April 1933.

Die tiefsten angeregten Terme von Neon nach der Slaterschen Methode.

Von **St. Rozental**, zurzeit in Leipzig.

(Eingegangen am 6. März 1933.)

Die tiefsten angeregten Terme des Neonatoms werden nach der Slaterschen Methode ermittelt. Die dort auftretenden Integrale lassen sich dadurch auswerten, daß man eine geeignete explizite Form der Eigenfunktionen annimmt und die Parameter berechnet.

Die im Neonspektrum gefundenen Unregelmäßigkeiten[1]), sowie die genauen Messungen des Starkeffektes[2]) geben Anlaß dazu, sich mit den Energieverhältnissen im Neonatom näher zu befassen. In den folgenden Ausführungen wird zunächst versucht, die tiefsten angeregten Terme des Neonatoms theoretisch zu bestimmen.

Als Grundlage für die Rechnungen wird die Slatersche[3]) Methode benutzt. Sie gestattet, die Terme bei einer bestimmten Elektronenkonfiguration zu finden, ohne alle Elemente der Energiematrix vorher zu ermitteln, es genügt die Kenntnis der Diagonalelemente.

Wir fassen zunächst die wichtigsten Gedankengänge unserer Betrachtungen kurz zusammen.

Es sei ein Atom mit f Elektronen gegeben; in unserem Fall ist $f = 10$. Die Elektronen bewegen sich — zunächst unabhängig voneinander — in einem Zentralfeld. Wir bezeichnen die Eigenfunktionen der Elektronen mit $\psi(n/x)$; n vertritt hier die Gesamtheit der vier Quantenzahlen (n, l, m_l, m_s), x die Gesamtheit der Koordinaten (x, y, z, s). Die Eigenfunktion des Atoms wird alsdann durch die antisymmetrische Linearkombination von Produkten der Form $\psi_1 \psi_2 \ldots \psi_f$ dargestellt. Sie läßt sich zweckmäßigerweise in Gestalt einer Determinante schreiben:

$$\Psi = \begin{vmatrix} \psi(n_1/x_1) & \psi(n_1/x_2) & \ldots & \psi(n_1/x_f), \\ \psi(n_2/x_1) & \psi(n_2/x_2) & \ldots & \psi(n_2/x_f), \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \psi(n_f/x_1) & \psi(n_f/x_2) & \ldots & \psi(n_f/x_f). \end{vmatrix} \tag{1}$$

Führt man nun die Wechselwirkung der einzelnen Elektronen aufeinander ein, vernachlässigt man aber die magnetischen Wechselwirkungen, so zerfällt die Störungsmatrix in Teilmatrizen, die den einzelnen Quanten-

[1]) Ebbe Rasmussen, Dissertation Kopenhagen 1932.
[2]) J. S. Foster and W. Rowles, Proc. Roy. Soc. London (A) **123**, 80, 1929.
[3]) J. C. Slater, Phys. Rev. **34**, 1291, 1929.

zahlsystemen $n = \text{const}$, $l = \text{const}$, $M_L = \Sigma m_l = \text{const}$ und $M_S = \Sigma m_s = \text{const}$ entsprechen. Um eine weitere Vereinfachung zu ermöglichen, benutzen wir die Tatsache, daß die Spur der Energiematrix vor und nach der Transformation auf die Hauptachsen denselben Wert hat. Kennen wir also die Summe der Termwerte vor der Umformung, so kennen wir damit auch die Summe der gesuchten gestörten Termwerte. Durch geeignete Verknüpfungen solcher Summen gelingt es auch, die einzelnen Terme zu finden, ohne die Säkulargleichung auflösen zu müssen. Die Diagonalelemente der Matrix vor der Umformung lassen sich aber sehr leicht berechnen, wenn man die Darstellung (1) für die Eigenfunktionen gebraucht. Sie sind gleich

$$C + \sum_i I(n_i) + \sum_{i,j} J(n_i, n_j) - \sum_{\substack{\text{Paare } i,j \\ \text{mit parallelem Spin}}} K(n_i, n_j), \tag{2}$$

wo

$$\left.\begin{aligned} I(n_i) &= \int \overline{\psi}(n_i/x_i)\, H(x_i)\, \psi(n_i/x_i)\, \mathrm{d}x_i, \\ J(n_i, n_j) &= \int \overline{\psi}(n_i/x_i)\, \overline{\psi}(n_j/x_j)\, \frac{\varepsilon^2}{r_{ij}}\, \psi(n_i/x_i)\, \psi(n_j/x_j)\, \mathrm{d}x_i\, \mathrm{d}x_j, \\ K(n_i, n_j) &= \int \overline{\psi}(n_i/x_i)\, \overline{\psi}(n_j/x_j)\, \frac{\varepsilon^2}{r_{ij}}\, \psi(n_i/x_j)\, \psi(n_j/x_i)\, \mathrm{d}x_i\, \mathrm{d}x_j, \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

$H(x_i)$ die Energie des i-ten Elektrons im Zentralfeld und r_{ij} seinen Abstand von dem j-ten Elektron bedeutet (mit ε ist die Elektronenladung bezeichnet). Man findet ferner, daß J und K nur von den Quantenzahlen n_1, l_1, m_{l_1} und n_2, l_2, m_{l_2} abhängen, I dagegen nur von n und l; I gibt die Lage des Schwerpunktes des Termsystems an, J und K sind für die Aufspaltung maßgebend. Die Berechnung dieser Integrale erfolgt später, vorher soll von dem Gesetz über die Invarianz der Spur Gebrauch gemacht werden.

Im Grundzustande befinden sich von den zehn Elektronen zwei in 1 s-, zwei in 2 s- und sechs in 2 p-Bahnen. Betrachten wir nun den angeregten Zustand $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^5 3p$. Da es sechs verschiedene 2 p- und ebenso viele 3 p-Zustände gibt, haben wir also $6 \cdot 6 = 36$ Eigenfunktionen. Schreibt man sie in einer Tabelle mit den dazugehörigen Werten von M_L und M_S auf, so zeigt sich, daß sie zu den Termen ^1S, ^1P, ^1D, ^3S, ^3P und ^3D führen. Es ist nämlich für den

^1S-Term:	$M_L =$	0	$M_S =$	0
^1P- „	$M_L =$	$-1, 0, 1$	$M_S =$	0
^1D- „	$M_L =$	$-2, -1, 0, 1, 2$	$M_S =$	0
^3S- „	$M_L =$	0	$M_S =$	$-1, 0, 1$
^3P- „	$M_L =$	$-1, 0, 1$	$M_S =$	$-1, 0, 1$
^3D- „	$M_L =$	$-2, -1, 0, 1, 2$	$M_S =$	$-1, 0, 1$

und hiermit sind alle Kombinationen der Tabelle erschöpft. Jetzt ist es leicht, die Summenregel anzuwenden. Betrachten wir z. B. die Teilmatrix mit $M_L = 2$, $M_S = 0$, so sehen wir, daß ihre Spur die Summe der Terme ^1D und ^3D liefert. Den Term ^3D kennen wir aber schon aus der einreihigen Matrix $M_L = 2, M_S = 1$, und so können wir durch Subtraktion ^1D finden. Auf diese Weise erhält man nach und nach alle Terme als Funktionen von J und K.

Es bleibt jetzt nur noch übrig, die Integrale

$$\sum_{i,j} J\begin{pmatrix} n_i, l_i, m_{l_i} \\ n_j, l_j, m_{l_j} \end{pmatrix} - \sum_{\substack{i,j \text{ mit} \\ \text{par. Spin}}} K\begin{pmatrix} n_i, l_i, m_{l_i} \\ n_j, l_j, m_{l_j} \end{pmatrix}$$

zu bestimmen. Die Eigenfunktion des einzelnen Elektrons ist als Lösung der entsprechenden Schrödingergleichung durch Separation der Variablen in Polarkoordinaten gewonnen. Bezeichnet man den radialen Teil der Eigenfunktion mit $R(n, l/r)$, so kann man für J und K die Darstellung

$$J\begin{pmatrix} n, l, m_l \\ n', l', m_l' \end{pmatrix} = \sum_k a_k \begin{pmatrix} l, m_l \\ l', m_l' \end{pmatrix} F_k \begin{pmatrix} n, l \\ n', l' \end{pmatrix} \tag{4}$$

und

$$K\begin{pmatrix} n, l, m_l \\ n', l', m_l' \end{pmatrix} = \sum_k b_k \begin{pmatrix} l, m_l \\ l', m_l' \end{pmatrix} G_k \begin{pmatrix} n, l \\ n', l' \end{pmatrix} \tag{5}$$

benutzen, unter a_k und b_k gewisse Zahlenkoeffizienten verstanden (sie lassen sich in der Form bestimmter Integrale über Kugelfunktionen ausdrücken). Es gilt weiter

$$F_k\begin{pmatrix} n, l \\ n', l' \end{pmatrix} = (4\pi\varepsilon)^2 \int_0^\infty \int_0^\infty R^2(n, l/r)\, R^2(n', l'/r') \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} r^2 r'^2 \, \mathrm{d}r \, \mathrm{d}r', \tag{6}$$

$$G_k\begin{pmatrix} n, l \\ n', l' \end{pmatrix} = (4\pi\varepsilon)^2 \int_0^\infty \int_0^\infty R(n, l/r)\, R(n', l'/r)\, R(n, l/r')\, R(n', l'/r') \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} r^2 r'^2 \, \mathrm{d}r \, \mathrm{d}r', \tag{7}$$

wo $r_< = \mathrm{Min}\{r, r'\}$ und $r_> = \mathrm{Max}\{r, r'\}$ ist.

Wir setzen zur Abkürzung

$$F_0\begin{pmatrix} 2,1 \\ 2,1 \end{pmatrix} = F_0, \qquad F_0\begin{pmatrix} 3,1 \\ 2,1 \end{pmatrix} = F_0',$$

$$F_2\begin{pmatrix} 2,1 \\ 2,1 \end{pmatrix} = F_2, \qquad F_2\begin{pmatrix} 3,1 \\ 2,1 \end{pmatrix} = F_2',$$

$$G_2\begin{pmatrix} 2,1 \\ 2,1 \end{pmatrix} = G_2, \qquad G_0\begin{pmatrix} 3,1 \\ 2,1 \end{pmatrix} = G_0',$$

$$G_2\begin{pmatrix} 3,1 \\ 2,1 \end{pmatrix} = G_2'.$$

Da $F_2 = G_2$ ist, erhalten wir nach Ausführung der angedeuteten Rechnungen

$$\left.\begin{aligned}
E_{^3D} &= 10F_0 - \tfrac{4}{5}F_2 + 5F_0' - \tfrac{1}{25}F_2' - \tfrac{10}{25}G_2' - G_0',\\
E_{^1D} &= 10F_0 - \tfrac{4}{5}F_2 + 5F_0' - \tfrac{1}{25}F_2' + \tfrac{2}{25}G_2' - G_0',\\
E_{^3P} &= 10F_0 - \tfrac{4}{5}F_2 + 5F_0' + \tfrac{5}{25}F_2' - \tfrac{10}{25}G_2' - G_0',\\
E_{^1P} &= 10F_0 - \tfrac{4}{5}F_2 + 5F_0' + \tfrac{5}{25}F_2' - \tfrac{10}{25}G_2' - G_0',\\
E_{^3S} &= 10F_0 - \tfrac{4}{5}F_2 + 5F_0' - \tfrac{10}{25}F_2' - \tfrac{10}{25}G_2' - G_0',\\
E_{^1S} &= 10F_0 - \tfrac{4}{5}F_2 + 5F_0' - \tfrac{10}{25}F_2' - \tfrac{10}{25}G_2' + 5G_0'.
\end{aligned}\right\} \quad (8)$$

Hieraus kann man die Aufspaltungen in Abhängigkeit von F_2', G_2' und G_0' ermitteln. Daher wollen wir jetzt diese Ausdrücke berechnen. Hierzu ist aber die Kenntnis des radialen Teiles der Eigenfunktion ψ erforderlich.

Guillemin und Zener[1]) haben einen angenäherten Ausdruck für die fraglichen Funktionen für Li angegeben, später hat Zener[2]) das Resultat auch auf andere Elemente ausgedehnt. Er setzt die Eigenfunktion $R(n, l/r)$ in der Form

$$R(n, l/r) = \bar{r}^{n^*-1} e^{-\frac{Z-s}{n^*}\bar{r}}$$

an ($\bar{r}$ bedeutet den in Wasserstoffatomradien a_0 gemessenen Abstand vom Kern) und sucht nun die Parameter n^* und s so zu bestimmen, daß die Energie (ohne magnetische Wechselwirkung)

$$J = \frac{\int \psi H \bar{\psi}\, \mathrm{d}v}{\int \psi \psi\, \mathrm{d}v}$$

ein Minimum wird. Dieses Verfahren gilt selbstverständlich nur für den Grundzustand. Slater[3]) hat aus den Zenerschen Ergebnissen eine allgemeine Vorschrift abgeleitet, die es erlaubt, die Parameter n^* und s für jeden Elektronenzustand ohne weiteres anzuschreiben. Es zeigt sich, daß diese Darstellung die Energieverhältnisse im Grundzustande gut beschreibt.

In unserem Falle befinden sich zwar neun Elektronen in den niedrigsten Bahnen, das zehnte bewegt sich indessen in einer höheren Bahn, und für dieses Elektron kann die Zenersche oder eine ähnliche Eigenfunktion nicht benutzt werden, weil sie unter der Bedingung abgeleitet worden ist, daß sie die Energie zum Minimum macht. Wir müssen deshalb die angeregten Eigenfunktionen auf eine andere Weise zu bestimmen suchen. Zu diesem Ende wird unter Benutzung der Eigenfunktionen der neun inneren Elektronen das Potential, welches von der Kernladung und der Dichteverteilung jener Elektronen herrührt, ermittelt und dann eine Eigenfunktion gesucht,

[1]) V. Guillemin u. Cl. Zener, ZS. f. Phys. **61**, 199, 1930.
[2]) Cl. Zener, Phys. Rev. **36**, 51, 1930.
[3]) J. C. Slater, Phys. Rev. **36**, 57, 1930.

die der Schrödingergleichung mit dem soeben bestimmten Potentialverlauf genügt. Zur Berechnung des Potentials eignen sich die einfachen Zenerschen Funktionen sehr wohl, das Potential hat die bei der Slaterschen Methode geforderten Eigenschaften, und auch für die Dublettaufspaltung des Ne^* erhält man, wie die Rechnung zeigt, den Wert

$$\Delta\nu = 3\,\frac{1}{2\,m\,c^3\,h}\int_0^\infty r^2\,R_{2p}^2\left(\frac{1}{r}\,\frac{\partial V}{\partial r}\right)\mathrm{d}r = 680\,\mathrm{cm}^{-1}, \tag{9}$$

der dem experimentellen Wert $780\,\mathrm{cm}^{-1}$ nahe kommt.

Für die neun inneren Elektronen setzen wir also die Zenerschen Funktionen an. Es ist[1])

für ein $1s$-Elektron $\quad n^* = 1$ und $s = 0{,}30$,

für ein $2s$- oder $2p$-Elektron $\quad n^* = 2$ und $s = 0{,}85\cdot 2 + 0{,}35\cdot 6 = 3{,}80$,

also sind die betreffenden normierten Eigenfunktionen

$$1s: \qquad R_1(r) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\sqrt{\frac{\alpha^3}{2!\,a_0^3}}\,e^{-\frac{\alpha}{2}\bar{r}},$$

$$2s,\ 2p: \qquad R_2(r) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\sqrt{\frac{\beta^5}{4!\,a_0^3}}\cdot\bar{r}\,e^{-\frac{\beta}{2}\bar{r}},$$

wo $\alpha = 19{,}4$ und $\beta = 6{,}2$ ist. Die elektrostatische Dichteverteilung, welche von diesen neun Elektronen herrührt, ist gleich

$$\varrho(r) = -\varepsilon\,(2\,R_1^2 + 7\,R_2^2).$$

Das Potential, das durch diese Dichteverteilung und die Kernladung erzeugt wird, ist dann, wie eine einfache Rechnung zeigt, gleich

$$V = \varepsilon\left\{\frac{7\,\bar{\beta}^3}{24}\,e^{-\bar{\beta}r}r^2 + \frac{7\,\bar{\beta}^2}{4}\,e^{-\bar{\beta}r}\,r + \left(\frac{21\,\bar{\beta}}{4}\,e^{-\bar{\beta}r} + \bar{\alpha}\,e^{-\bar{\alpha}r}\right) + \frac{1}{r}\,(1 + 2\,e^{-\bar{\alpha}r} + 7\,e^{-\bar{\beta}r})\right\}, \tag{10}$$

wo $\bar{\alpha} = \dfrac{\alpha}{a_0}$ und $\bar{\beta} = \dfrac{\beta}{a_0}$ bedeutet.

Nun muß für den Radialteil der Eigenfunktion des $3p$-Elektrons ein brauchbarer Ansatz gemacht werden. Die Zenersche Darstellung, die alle

[1]) J. C. Slater, Phys. Rev. **36**, 57, 1930.

Eigenfunktionen als knotenlos beschreibt, würde sich zwar für die Ermittlung der Energie eignen, stellt indessen eine zu rohe Näherung dar, sobald es sich um die Austauschintegrale handelt. Neuerdings hat Slater[1]) gezeigt, daß man den Verlauf der Eigenfunktion sehr genau beschreiben kann, wenn man sie in der Form

$$1s\colon\ e^{-\alpha r};$$
$$2s\colon\ e^{-\alpha r} - br e^{-\beta r};$$
$$3s\colon\ e^{-\alpha r} - br e^{-\beta r} + r^2 (ce^{-\gamma r} + de^{-\delta r});$$
$$2p\colon\ r(ae^{-\alpha r} + be^{-\beta r});$$
$$3p\colon\ re^{-\alpha r} - r^2 (be^{-\beta r} + ce^{-\gamma r}) \text{ usw.}$$

ansetzt und die Konstanten passend wählt. Die Eigenfunktionen sollen sich also von den Wasserstoffeigenfunktionen dadurch unterscheiden, daß jedes Glied des Polynoms in r mit einer anderen e-Potenz versehen wird, ja, die höchste Potenz sogar mit einem Ausdruck $(ae^{-\alpha r} + be^{-\beta r})$, bei höheren Bahnen mit $(ae^{-\alpha r} + be^{-\beta r} + ce^{-\gamma r})$. Die Konstanten bestimmt man beispielsweise so, daß der Verlauf mit den nach der Hartreeschen Methode tabulierten Funktionen möglichst genau übereinstimmt. Die eindeutige Festlegung der vielen Konstanten erfolgt dann auf Grund verschiedener Nebenbedingungen.

Wir setzen nun den Radialteil der 3 p-Eigenfunktion in einer nicht so komplizierten Form an. Es sei

$$R(r) = g\left(\frac{r}{a_0} e^{-\frac{\gamma}{2}\frac{r}{a_0}} - b\frac{r^2}{a_0^2} e^{-\frac{\delta}{2}\frac{r}{a_0}}\right), \tag{11}$$

wo g ein Normierungsfaktor ist, und b, γ und δ drei noch zu ermittelnde Konstanten bedeuten. Wir werden sie dadurch festlegen, daß wir die Funktion gewisse Bedingungen erfüllen lassen, und zwar soll R

1. zur Eigenfunktion R_2 orthogonal sein,

2. die Schrödingergleichung möglichst gut erfüllen, d. h. eine Lösung des entsprechenden Minimalproblems darstellen.

Die Orthogonalitätsbedingung

$$\int_0^\infty R_2(r)\, R(r)\, r^2\, \mathrm{d}r = 0$$

ergibt

$$b = \frac{1}{10}\frac{(\beta+\delta)^6}{(\beta+\gamma)^5}. \tag{12}$$

[1]) J. C. Slater, Phys. Rev. **42**, 33, 1932.

Das Minimalproblem

$$\int_0^\infty \left\{\left(\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)^2 - \left[\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E+\varepsilon V) - \frac{2}{r^2}\right] R^2\right\} r^2\,\mathrm{d}r = \text{Min.}$$

ist dem Problem

$$J = \int_0^\infty \left\{\left(\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)^2 + \left(-\frac{8\pi^2 m}{h^2}\varepsilon V + \frac{2}{r^2}\right) R^2\right\} r^2\,\mathrm{d}r = \text{Min.} \tag{13}$$

unter der Normierungsnebenbedingung

$$\int_0^\infty R^2(r)\, r^2\,\mathrm{d}r = \frac{1}{4\pi} \tag{14}$$

gleichwertig. Dieser wird dadurch Rechnung getragen, daß wir zunächst den Normierungsfaktor g als Funktion von b, γ und δ passend bestimmen. Setzt man zur Vereinfachung

$$\mu = \frac{\beta+\gamma}{2}, \quad \gamma = \varkappa\beta, \quad \delta = \lambda\beta, \quad \mu = \xi\beta, \quad b = \nu\beta = \frac{(1+\lambda)^6}{(1+\varkappa)^5}\beta,$$

so folgt aus (14)

$$g^2 = \frac{1}{4\pi}\,\frac{\beta^5}{24\,a_0^3}\cdot\frac{1}{\dfrac{1}{\varkappa^5} - 10\,\dfrac{\nu}{\mu^6} + 30\,\dfrac{\nu^2}{\lambda^7}}. \tag{15}$$

Mit dem Ansatz (11) und den Werten (12) und (15) gehen wir in die Gleichung (13) ein und erhalten schließlich

$$J = c\cdot\frac{1}{\dfrac{1}{\varkappa^5} - 10\,\dfrac{\nu}{\mu^6} + 30\,\dfrac{\nu^2}{\lambda^7}}\left\{\frac{1}{\varkappa^3} + 2\,\frac{\nu}{\mu^4} + 4\,\frac{\varkappa\nu}{\mu^5} - 10\,\frac{\lambda\varkappa\nu}{\mu^6} + 10\,\frac{\nu^2}{\lambda^5}\right.$$
$$\left. - \frac{8\pi^2 m}{h^2}\varepsilon^2\frac{a_0}{\beta}\left(\frac{1}{\varkappa^4} - 8\,\frac{\nu}{\mu^5} + 20\,\frac{\nu^2}{\lambda^6}\right) + \cdots\right\}.$$

Aus der Bedingung J = Minimum folgt dann auf graphischem Wege

$$\varkappa = 0{,}55 \qquad \lambda = 0{,}25,$$

also

$$\gamma = 3{,}41 \qquad \delta = 1{,}55 \qquad b = 0{,}264.$$

Wir setzen die nunmehr gefundene Funktion $R(r)$ und die vorhin angenommene Funktion $R_2(r)$ in die Integrale (6) und (7) ein. Nach der Umformung

$$F_2' = (4\pi\varepsilon)^2 \int_0^\infty \mathrm{d}r\, R^2(r)\left\{\frac{1}{r}\int_0^r R_2^2(r')\, r'^4\,\mathrm{d}r' + r^4\int_r^\infty R_2^2(r')\,\frac{1}{r'}\,\mathrm{d}r'\right\}$$

erhalten wir

$$F_2' = 3750\ \mathrm{cm}^{-1},$$
$$G_0' = 400,$$
$$G_2' = 1180,$$

was dann nach (8) die folgende relative Lage der Multiplette ergibt:

$$\left.\begin{aligned} E_{^3D} &= 0\ \mathrm{cm}^{-1}, \\ E_{^1D} &= 565, \\ E_{^3P} &= 900, \\ E_{^1P} &= 900, \\ E_{^3S} &= -1350, \\ E_{^1S} &= 1050. \end{aligned}\right\} \qquad (16)$$

Wir wollen diese Zahlen jetzt mit dem Erfahrungsmaterial vergleichen. Die experimentell gefundenen Terme der Konfiguration $(2p)^5\,3p$ haben nach Paschen[1]) folgende Lage (auf $^3D_3$ als Nullpunkt bezogen):

$$\left.\begin{aligned} E(^3D_3) &= 0\ \mathrm{cm}^{-1}, & E(^3S_1) &= -1400\ \mathrm{cm}^{-1}, \\ E(^3D_2) &= 1201, & E(^1D_2) &= 658, \\ E(^3D_1) &= 1115, & E(^1P_1) &= 464, \\ E(^3P_2) &= 167, & E(^1S_0) &= 1260. \\ E(^3P_1) &= 1381, & & \\ E(^3P_0) &= 3315, & & \end{aligned}\right\} \qquad (17)$$

In den Fällen, in denen die Feinstrukturaufspaltung klein gegenüber dem Abstande der Multiplette voneinander ist, pflegt man den Termen mit der Quantenzahl j die Gewichte $2j+1$ zuzuschreiben und auf diese Weise den Schwerpunkt zu bestimmen, den man als Energie des ganzen Multipletts ansieht. In vorliegendem Falle sieht man indessen aus der Aufstellung (17), daß die Feinstrukturaufspaltung zu groß ist, so daß dieses Verfahren unzulässig erscheint. Man ist also gezwungen, die Säkulargleichungen für die Spin-Bahn-Wechselwirkung heranzuziehen und aus ihnen rückwärts auf die Lage der ungestörten Terme zu schließen. Bekanntlich[2]) ist es erlaubt, die Konfiguration $(2p)^5\,3p$ als einem $2p$-„Loch" (in der abgeschlossenen Schale) und einem $3p$-Elektron gleichwertig anzusehen. Die Säkulargleichungen für die Spin-Bahn-Wechselwirkung für die Konfiguration pp', wie sie von Johnson[3]) ausgerechnet worden sind, können ohne weiteres auch hier angewandt werden. Eine Abschätzung zeigt, daß die

[1]) F. Paschen, Ann. d. Phys. **60**, 405, 1919.
[2]) G. H. Shortley, Phys. Rev. **40**, 185, 1932.
[3]) M. H. Johnson jr., ebenda **38**, 1628, 1931.

Wechselwirkung bei dem äußeren Elektron, die in der Kopplungskonstante a_2 ihren Ausdruck findet, gegenüber derjenigen des inneren „Loches" klein ist. In der betrachteten Näherung wird es also erlaubt sein, a_2 gegenüber a_1 zu vernachlässigen. Um die Größe von a_1 zu ermitteln, betrachten wir die Säkulargleichung für die Dublettaufspaltung des Ne^+ und entnehmen ihr, daß der Abstand zwischen $^2P_{1/2}$ und $^2P_{3/2}$ gleich $\Delta\nu = 3/2\, a_1$ ist. Die hier auftretende Kopplungskonstante a_1 ist gerade diejenige des $2p$-„Loches". Da andererseits $\Delta\nu = 780\ \mathrm{cm}^{-1}$ gleich sein muß, so findet man schließlich

$$a_1 = -520\ \mathrm{cm}^{-1}.$$

Dieser Wert wird in die Säkulargleichungen für Ne eingesetzt, worauf aus diesen ein Schluß auf die Lage der Multiplette gezogen werden kann. Wir erhalten — auf ^3D als Nullpunkt bezogen —

$$\left.\begin{array}{llll} E_{^3D} = & 0\ \mathrm{cm}^{-1}, & E_{^3P} = 810\ \mathrm{cm}^{-1}, & E_{^3S} = -1615\ \mathrm{cm}^{-1}, \\ E_{^1D} = 440, & & E_{^1P} = 805, & E_{^1S} = 2990. \end{array}\right\} \quad (18)$$

Aus diesen Werten ergibt sich rückwärts das folgende Termschema, das der Aufstellung (17) gegenübergestellt ein Maß für die Genauigkeit der Rechnungen liefert:

$E\,(^3D_3) = 0\ \mathrm{cm}^{-1}$,	$E\,(^3S_1) = -1405\ \mathrm{cm}^{-1}$,
$E\,(^3D_2) = 1220$,	$E\,(^1D_2) = 708$,
$E\,(^3D_1) = 1078$.	$E\,(^1P_1) = 575$,
$E\,(^3P_2) = 176$,	$E\,(^1S_0) = 1262$.
$E\,(^3P_1) = 1377$,	
$E\,(^3P_0) = 3318$,	

Stellt man die Tabellen (16) und (18) einander gegenüber, so findet man, daß alle Terme mit Ausnahme von ^1S ziemlich gut übereinstimmen. Diese eine größere Diskrepanz ist dadurch bedingt, daß die beschriebene Methode einen zu kleinen Wert des Integrals G_0' liefert. Wie die Rechnung zeigt, ist dieses Integral von dem Verlauf der $3p$-Eigenfunktion, besonders in ihrem äußeren Teil, stark abhängig. Um auch für dieses Austauschintegral einen richtigen Wert zu erhalten, müßte man einen komplizierteren Ansatz für die analytische Form der Eigenfunktionen benutzen, welcher sich ihrem wirklichen Verlauf besser anschmiegt, als dies bei unserem einfachen Ansatz der Fall ist.

Ich möchte auch an dieser Stelle Herrn Professor Heisenberg für die Anregung zu meiner Arbeit und sein stetes Interesse an ihrem Fortgang meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Zur Theorie der Wärmeleitung.

Von **B. Bružs** in Riga.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 28. April 1933.)

1. Thermodynamik und stationäre Zustände. 2. Aufstellung einer Gleichung für Wärmeleitung mit Materietransport. 3. Thermischer Molekulardruck. Analogie mit dem Benedickseffekt.

1. Thermodynamik und stationäre Zustände. Die Begriffe von Gleichgewicht und stationärem Zustand werden in der Literatur bedauerlicherweise äußerst oft verwechselt, wobei die Verwechslung zuweilen sich auch darin äußert, daß auf stationäre Systeme der zweite Wärmesatz angewandt wird. Da aber durch stationäre Systeme (als „Brücken") ständig Energie von höherem auf niedrigeres Potential gebracht wird, so ist die Anwendung des zweiten Wärmesatzes immer mit Hilfsannahmen verbunden, und z. B. W. Thomsons Hinzuziehung des zweiten Wärmesatzes zur Erklärung der thermoelektrischen Erscheinungen ist nur eine Folge seiner Hilfsannahme, daß reversible thermoelektrische Prozesse unabhängig von gleichzeitig verlaufenden irreversiblen Wärmeleitungsprozessen existieren sollen.

Die Verwechslung dürfte sich weiter in manchen wichtigen Fällen mit Hilfe des Umstandes nachweisen lassen, daß die scheinbar rein thermodynamischen Ableitungen aus für Gleichgewichte gehaltenen stationären Zuständen entlehnte Momente aufweisen. Wir wollen als Beispiel nur die Ableitungen der Helmholtz-Nernstschen Gleichungen für galvanische Ketten mit Flüssigkeitspotential nennen, die sich der Thermodynamik offenbar fremder „Überführungszahlen" bedienen[1]).

Diese Sachlage berücksichtigend, sind öfters Versuche gemacht worden, auf selbständiger Grundlage eine allgemeine Lösung von stationären Zuständen zu geben, wobei der eigentlich nur spezielle Fall nichtisothermer Systeme unter Vernachlässigung der anderen ganz auffallend bevorzugt worden ist. Besonders interessant dürfte in dieser Hinsicht die Theorie von

[1]) Vgl. „quelque chose de paradoxal" H. A. Lorentz, Les théories statistiques en thermodynamique. Leipzig, Teubner, 1916. § 45. Vgl. weiter P. Debye, Phys. ZS. **18**, 144, 1917; B. Bružs, ZS. f. phys. Chem. (A) **161**, 931, 1932. Die von Lorentz angedeutete Möglichkeit, daß die dynamischen Eigenschaften der Überführungszahlen durch Division verschwinden, stimmt mit den Ausführungen vorliegender Arbeit ganz ausgezeichnet überein und führt, wenn man die stationären Eigenschaften der Ketten erkennt, beinahe zwangsläufig zum Schluß, daß stationäre Systeme nur von ihren thermodynamischen Eigenschaften abhängen. (Vgl. weiter B. Bružs, Phil. Mag. Juni 1933.)

Kohlrausch[1]) über gegenseitige Mitführung von Wärme und Elektrizität sein. Sie ist bedauerlicherweise über qualitative Ansätze nicht hinausgekommen.

In neuerer Zeit hat eine Theorie der nichtisothermen Systeme von Eastman[2]) einen bedeutenden Anklang gefunden, doch scheint dabei die Tatsache verkannt zu sein, daß sie mehr formellen als behauptenden Charakter hat, was sich darin äußert, daß sie zur Erklärung von nichtisothermen Systemen eine ganz unabhängig zu definierende Größe (Überführungswärme Q^*) einführt. Über deren eigentliche Bedeutung scheinen bei verschiedenen Autoren die Ansichten auseinander zu gehen.

Wir haben uns im Gegensatz zur Theorie von Eastman auf den Standpunkt gestellt, daß sich stationäre Systeme ganz allgemein und nichtisotherme im besonderen aus in Gleichgewichtssystemen bestimmbaren *thermodynamischen* Größen voraussagen lassen. Um unser Ziel zu erreichen und stationäre Systeme thermodynamisch zu lösen, hat man offenbar ein außerhalb der drei Wärmesätze liegendes, die Energiefunktionen regelndes Postulat anzuwenden, wobei nach unserer Behauptung dies Postulat für alle, d. h. nicht nur anisotherme, stationäre Systeme gleich sein soll. Provisorisch haben wir es folgendermaßen definiert:

An jeder Endwand des stationären Systems finden die Prozesse so statt, daß bei den an diesen Wänden herrschenden Potentialen (angelegtes und entstandenes) latente Wärme ($T\Delta S$) aufgenommen oder abgegeben wird, die der unter entsprechenden Gleichgewichtsbedingungen gemessenen bzw. berechneten gleichkommt. Der an der Wand effektiv stattfindende Prozeß erfolgt also ohne Änderung der freien Energie (Gibbs' ζ).

Der Satz dürfte später eine einfachere und allgemeinere Fassung finden, fürs erste haben wir uns besonders bemüht, die verschiedensten Arten von stationären Systemen ganz allgemein auf die Anwendbarkeit eines gemeinsamen thermodynamischen Prinzips zu prüfen. Die vielen Beispiele[3]) haben scheinbar alle ein günstiges Zeugnis für die Berechtigung

---

[1]) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **156**, 601, 1875; Wied. Ann. **23**, 477, 1884; **67**, 63, 1899.

[2]) E. D. Eastman, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 1482, 1926; **50**, 283, 292, 1928.

[3]) B. Bruzs, Ludwig-Soret-Effekt. ZS. f. phys. Chem. (A) **157**, 422, 1931; Konzentrationspolarisation, ebenda **161**, 83, 1932; Diffusion, ebenda **162**, 31, 1932; Thermoelektrizität, ZS. f. Elektrochem. **38**, 777, 1932; Peltiereffekt, ZS. f. phys. Chem. (A) **145**, 470, 1929; **155**, 392, 1931. Bei der Behandlung so verschiedener Gebiete der Physik dürfen dazwischen kleinere Fehler untergelaufen sein. Wir bemerken, daß der begleitende Text zu Gleichung (11) und letzte Gleichung auf S. 40 (Diffusion) $\mathrm{d}\ln N$ und $\mathrm{d}E$ fälschlich die Eigenschaften von $\mathrm{d}N$ zuschreibt.

unseres Standpunktes gegeben. Auch haben wir noch keinen Widerspruch mit der hier vorgeschlagenen *speziellen* Fassung des Prinzips gefunden.

Die vorliegende Arbeit stellt sich zum Ziel, die Übereinstimmung unserer Theorie mit den Erfahrungen auch auf dem Gebiet der Wärmeleitung von neutralen Gasen zu zeigen. Daß es überhaupt möglich ist, mit einer thermodynamischen Theorie hier, wie z. B. im Falle des thermischen Molekulardruckes, vorzudringen, sollte nicht zu niedrig bewertet werden.

2. Aufstellung einer Gleichung für Wärmeleitung mit Materietransport. Die Untersuchung dieses speziellen Falles der Wärmeleitung, den wir auch stationäre Sublimation bzw. Destillation nennen können, gestaltet sich mit Hilfe unseres Postulats wegen der übersichtlichen Verhältnisse besonders einfach. Dabei muß bemerkt werden, daß dies bedeutende Problem auffallenderweise von Theorie und Experiment vernachlässigt worden ist, und daß wir darum vom Eingehen auf unkontrollierbare Einzelheiten soweit als möglich absehen müssen.

Der Dampfraum A (Fig. 1) trenne die beiden um $\mathrm{d}T$ verschieden warmen Wände, die aus einem Stoff mit merklichem Dampfdruck bestehen sollen. Im Dampfraum befinde sich sonst kein anderes Gas. Abgesehen von der hinübergestrahlten Wärme, die außer Betracht bleiben soll, wird der ganze Wärmetransport durch sublimierenden Stoff besorgt. Unsere Aufgabe besteht nun darin, die im Gasraum herrschenden Druckverhältnisse zu finden, wobei wiederholt sei, daß diese Frage zur Zeit weder experimentell noch theoretisch als gelöst zu betrachten ist. Nach unserem Postulat ist die Reaktionswärme an den Wänden gleich der latenten Wärme der Verdampfung ($T\Delta S$). Hier ist T die absolute Temperatur, ΔS die Zunahme der Entropie beim Übergang eines Mols aus dem festen in den gasförmigen Zustand und weiter C_p die molare spezifische Wärme bei konstantem Druck (P). Da, bei *Vermeidung von seitlichen Wärmeverlusten*, dem ersten Wärmesatz zufolge der Überschuß der an der heißen Wand aufgenommenen Wärme ($\mathrm{d}T\Delta S$ mit $\Delta S = S_{\text{gas}} - S_{\text{fest}}$) gleich sein muß dem Überschuß an Totalenergie des hinübersublimierten Stoffes gegenüber dem noch nicht sublimierten ($-\mathrm{d}H_f$), so ist:

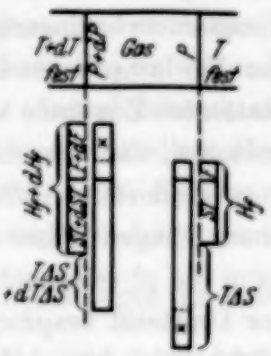


Fig. 1. Energieverhältnisse bei der Sublimation.

$$(\Delta S + \Delta C_p)\,\mathrm{d}T + T\frac{\partial \Delta S}{\partial P}\,\mathrm{d}P = -\frac{\partial H_f}{\partial T}\,\mathrm{d}T,$$

hieraus folgt unter Vernachlässigung der Druckabhängigkeit der Entropie der festen Phase im Vergleich zu der der gasförmigen $\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial P} \simeq \frac{\partial S_g}{\partial P}\right)$[1])

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = -\frac{\Delta S + C_p}{T\frac{\partial \Delta S}{\partial P}} \simeq -\frac{\Delta S + C_p}{T\frac{\partial S_g}{\partial P}} = \frac{\Delta S + C_p}{V - \frac{\partial H_g}{\partial P}}. \tag{1}$$

Weiter darf bei Annäherung an den idealen Gaszustand die Änderung des Wärmeinhaltes (H) mit dem Druck vernachlässigt werden, zugleich wird $V = \frac{RT}{P}$ und wir können dann schreiben:

$$\frac{\mathrm{d}\ln P}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta S + C_p}{RT} = \frac{\Delta H}{RT^2} + \frac{TC_p}{RT^2}. \tag{2}$$

In der letzten Gleichung haben wir die Form gewählt, die am meisten an die Reaktionsisochore von van't Hoff erinnert:

$$\frac{\mathrm{d}\ln K}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta S}{RT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \tag{3}$$

und darum einen Vergleich mit Gleichgewichtssystemen und auch eine Prüfung auf Wahrscheinlichkeit gestattet. Bei Gleichgewicht und gleichen Temperaturbedingungen wächst der Dampfdruck nach (3) proportional der Verdampfungswärme (ΔH). Sind aber Gleichgewichtszustände durch stationäre Zustände wie in Fig. 1 und Gl. 2 ersetzt, so kann man vorderhand erwarten, daß wegen der Strömung des Stoffes die Dampfdruckdifferenz in verändertem Maße erscheinen wird. Wir wollen nun Gl. 2 bezüglich dreier Fragen näher untersuchen, zuerst soll der Unterschied gegen Gl. 3, dann die physikalische Bedeutung des Summanden mit C_p und schließlich der Umstand besprochen werden, daß die stationäre Dampfdruckdifferenz größer gefunden wird als die der entsprechenden Gleichgewichte:

$$[\mathrm{d}P_{\text{stat.}} > \mathrm{d}P_{\text{gl.}}]_{\mathrm{d}T}.$$

Vom Anfang an müssen wir berücksichtigen, daß die von uns behandelten stationären Systeme im Gegensatz zu Gleichgewichten nur dann eindeutig definiert werden können, wenn außer den das Gleichgewichtssystem charak-

[1]) Ist die Wand kein Wärmeisolator, so entweicht durch die Seitenwand eine dem Gefälle der freien Energie des Wärmeträgers entsprechende Wärmemenge (verallgemeinertes Joulesches Gesetz), in unserem Fall $S_f \cdot \mathrm{d}T$ (in Fig. 1 mit einem Kreuzchen bezeichnet), und für diesen Fall erhalten wir also

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = -\frac{S_g + C_g}{T\frac{\partial S_g}{\partial P}}\left[= \frac{S_g + C_g}{V_g}\right]_{\text{ideal}} \tag{1a}$$

terisierenden Parametern, z. B. P, T und N, noch das äußere Feld gegeben wird, ganz analog dem Fall, wo die *Löslichkeit* von $BaSO_4$ in Wasser bei konstanter Temperatur nur dann eine *Konstante* darstellt, wenn stillschweigend eine genügende Korngröße angenommen wird[1]).

Hieraus folgt, daß im oben betrachteten Falle der stationären Sublimation es sich bei der an der Endwand aufgenommenen Wärme nicht um *die* Sublimationswärme bzw. Verdampfungswärme des Gleichgewichtssystems handelt, sondern um *eine* vom Standpunkt des zweiten Wärmesatzes übrigens auch bezüglich ΔS nicht näher bekannte Reaktionswärme ΔH. Durch Anwendung unseres Postulats ($\Delta H = T\Delta S$) wird diese Reaktionswärme als *eine* latente Verdampfungswärme identifiziert, sie unterscheidet sich nämlich noch von der oben besprochenen latenten Wärme des Gleichgewichtssystems dadurch und nur dadurch, daß sie bei vorgegebener Temperatur nicht als Konstante, sondern als Druckvariable angesehen wird. Man sieht übrigens leicht aus dem Vorhergehenden, daß unabhängig von unserem Postulat eine „stationäre" Reaktionsisochore (bei uns Gl. 2) ganz allgemein sich von der van't Hoffschen für Gleichgewichtssysteme unterscheiden wird.

Da die Prozesse an den Endwänden nach unserem Postulat ohne Änderung der freien Energie stattfinden sollen, darf es befremdend erscheinen, daß wir nicht dieselben Resultate wie van't Hoff bzw. Clausius und Clapeyron erhalten haben. Hier müssen wir aber darauf hinweisen, daß unsere *Rand*bedingung $\Delta H = T\Delta S$ im Gegensatz zu derselben Bedingung für Prozesse in Gleichgewichtssystemen *nicht durch Konstanz, sondern schon durch räumliche Stetigkeit der freien Energie* bedingt wird, denn $\Delta F = \dfrac{\partial F}{\partial x}\,\mathrm{d}x$ verschwindet bei jedem endlichen $\partial F/\partial x$ wegen $\mathrm{d}x = 0$. Unter denselben Umständen verschwindet aber ΔS nicht, was daran liegt, daß $\partial S/\partial x$ sich an der Wand bekanntlich diskontinuierlich ändert.

Wenden wir das Le Chatelier-Braun-van't Hoffsche Prinzip auf stationäre Systeme an, so können wir allgemein das Auftreten einer Gegenkraft (Polarisation) erwarten. Es soll nun gezeigt werden, daß es die Berücksichtigung der letzteren ist, die (2) von (3) unterscheidet. Erinnern wir uns, daß $RT\,\mathrm{d}\ln P$ für ideale Gase, ebenso wie $z\mathfrak{F}\,\mathrm{d}E$ für elektrochemische Systeme Ausdrücke für die Änderung der freien Energie ($\mathrm{d}F$) darstellen und einander äquivalent sind, so folgt aus einem Vergleich von (2) mit der von uns aufgestellten Gleichung für den Seebeckeffekt

[1]) G. A. Hulett, ZS. f. phys. Chem. **47**, 357, 1904.

$\left(\text{l.c.}\ \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta S+\Delta C}{\mathfrak{F}}\right)$, daß beide Gleichungen beinahe identisch sind. Andererseits sieht man, daß die entsprechende Gleichung von W. Thomson $\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T}=\frac{\pi}{T}$ ebenso wie die Gleichung von Clausius-Clapeyron $\frac{\mathrm{d}\ln P}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta H}{RT^2}$ einen Spezialfall der van't Hoffschen Gleichung (3) darstellt[1]). Die zuletzt genannten Gleichungen entspringen alle dem zweiten Wärmesatz: $\frac{\partial F}{\partial T}=-S$, sind also nur für Gleichgewichte berechnet, und exakt auch nur für solche gültig, sie vernachlässigen die bei stationären Zuständen allgemein zu erwartende Polarisation, der in unseren Gleichungen offenbar durch den Summand C_p Rechnung getragen wird, und die natürlich in der „Brücke" liegt.

Wir haben schon in der Arbeit über Thermoelektrizität gefunden, daß dem Glied mit C_p eine der Konzentrations*polarisation* ähnliche Rolle zugeschrieben werden kann. Die entsprechende Kraftkomponente kann sich in thermoelektrischen Systemen als Thomson- bzw. Benedickseffekt sogar unabhängig vom Wandprozeß manifestieren (sog. Homogeneffekt). Auch in unserem Falle der Wärmeleitung ist der Polarisationsdruck physikalisch leicht deutbar. Beim Anlegen einer EMK an einen Leiter zweiter Klasse besteht die Änderung der Eigenschaften dieses Leiters (die Polarisation) darin, daß der Leiter einen vergrößerten Widerstand darbietet, z. B. wächst die Konzentration des Elektrolyten an der Anode erster Art und erschwert damit die Auflösung der Anode usw. Dasselbe muß nach unserer Gleichung im Falle stationärer Sublimation erwartet werden, denn aus dem Vergleich von (2) mit (3) folgt, daß $\mathrm{d}P_{\text{st.}} > \mathrm{d}P_{\text{gl.}}$ ist, oder wenn wir einen Analogieschluß ziehen, daß bei stationärer Sublimation der Dampfdruck an der verdampfenden Wand *über* den Gleichgewichtsdruck wächst, was, wie weiter erklärt, mit der gerichteten Bewegung der verdampfenden Moleküle im Zusammenhang steht. Das entsprechende gilt dann für die Wand, an der Kondensation stattfindet; hier fällt der Druck unter den Gleichgewichtsdruck.

Verfolgen wir die an der „kalten" Wand ankommenden und ihren mitgebrachten Überschuß an Energie an die Wand abgebenden Moleküle. Ist die Wand beweglich, so wird eine rein kinetische Energiekomponente

[1]) Die fürs erste nur formelle Übereinstimmung erstreckt sich auch auf den Inhalt, wenn man $\pi\mathfrak{F}/T$ als ΔS_ϑ deutet (vgl. Thermoelektrizität).

(offenbar von der Größe der Polarisation) in der Richtung von der kalten zur warmen Wand erhalten bleiben und sich manifestieren können, wie man aus dem bekannten Cantorschen Versuch[1]) schließen darf, wo eine unelastische Kollision eines Gasmoleküls mit der Wand einen Zug auf die Wand in der Richtung erzeugt, aus der das Molekül kam. Auch wenn es sich um eine der Wand gegenüber inerte Gasphase handelt, bleibt der Effekt erhalten [Knudsens „absolutes Manometer"][2]).

Wenden wir die angeführten Daten auf die warme Wand an, so sehen wir gleich, daß die warme Wand nicht unter dem Gasdruck der von der Wand sich allgemein entfernenden Moleküle sein kann, sondern teilweise oder hauptsächlich unter dem von den verdampfenden Molekülen herrührenden Cantorschen Rückstoß. Die Verdampfungsmöglichkeit ist also nicht direkt aus dem an der Wand herrschenden Dampfdruck zu erkennen, und letzterer darf allgemein über den Gleichgewichtsdruck steigen. Ebenso können an der kalten Wand die Moleküle aus einer „untersättigten" Phase kondensieren, weil eben die Moleküle auf die Wand fliegen (Cantorscher Zug).

3. Thermischer Molekulardruck (Feddersen-Reynolds-Knudsen-Effekt). Die oben entwickelte Theorie erlaubt auch eine thermodynamische Theorie des thermischen Molekulardruckes zu geben. Es handelt sich hierbei um einen schon von Feddersen[3]) entdeckten Effekt des freiwilligen Entstehens einer Druckdifferenz in einem ungleich temperierten Gas, der wegen des kleinen Druckwiderstandes von Gasen nur mit Hilfe eines Kunstgriffes (Einschalten einer Membran) nachgewiesen werden kann. Der Effekt ist vom Standpunkt der gaskinetischen Theorie von Reynolds und Maxwell verschieden gedeutet worden. Knudsen[4]) hat den scheinbar vergessenen Effekt wiedergefunden und weiter untersucht.

Wir wollen den Feddersen-Knudsen-Effekt zur Konstruktion eines stationären Systems benutzen. Der in Fig. 2 dargestellte Gasraum sei durch die feinporöse Membran *A* in zwei Teile geteilt. Erhitzt man die eine Seite der Membran und kühlt die andere, so entsteht im System eine Gasströmung, der-

---

[1]) M. Cantor, Wied. Ann. **62**, 482, 1897; A. Predwoditelew, ZS. f. Phys. **46**, 406, 1928; **51**, 136, 1928.

[2]) M. Knudsen, Ann. d. Phys. **32**, 809, 1910; **34**, 823, 1911; **36**, 871, 1911; M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. **34**, 182, 1911; **35**, 983, 1911.

[3]) B. W. Feddersen, Pogg. Ann. **148**, 302, 1873; Beibl. **6**, 455, 1882.

[4]) M. Knudsen, Ann. d. Phys. (4) **31**, 205, 1910; **33**, 1435, 1910; **35**, 389, 1911; **83**, 797, 1927; S. Weber, ZS. f. Phys. **24**, 267, 1924.

art, daß die Moleküle *in der Membran* vom kalten zum heißen Ende wandern[1]).

Das eben beschriebene System kann ohne weiteres mit Hilfe unseres Postulats gelöst werden, wenn man wärmeisolierende Wände annimmt. Ein größeres Interesse bietet aber der Fall von wärmedurchlässigen Wänden: Um die Bilanz mit Hilfe des ersten Wärmesatzes aufzustellen, genügt die Kenntnis der Prozesse an den Endwänden nicht mehr und wir müssen als Verallgemeinerung unseres Postulats annehmen, daß beim Übergang von Querschnitt zu Querschnitt der Energieträger seine freie Energie einbüßt und in Form von Wärme an die Umgebung abgibt. Hiermit erhalten wir den Energieaustausch mit der Umgebung in derselben Form, wie man ihn für elektrische Erscheinungen aus dem Jouleschen Gesetz kennt (Anm. 1, S. 546) und zweitens in deutlichem Anschluß an unsere Grenzbedingung für die Endwand. Da der Abfall der freien Energie des Wärmeträgers nach dem Vorhergehenden in allen Fällen monoton (d. h. auch besonders ohne Sprung an den Endwänden) stattfindet, so unterscheiden sich die stationären Systeme mit isolierenden und nichtisolierenden Seitenwänden nur dadurch, daß im ersten Falle die verlorene freie Energie in latente Energie ($S\,T$) des Trägers umgewandelt wird, im zweiten dagegen in Form von Wärme durch die Seitenwände entweicht. Im letzten Falle ist also TS des Wärmeträgers längs der Achse des Systems konstant, wie auch aus der ausführlichen Bilanz folgt. Folglich ist

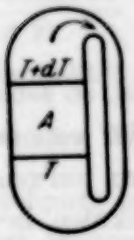


Fig. 2. Das neutrale Thermoelement.

$$\mathrm{d}\,TS = T\frac{\partial S}{\partial P}\,\mathrm{d}\,P + (S + C)\,\mathrm{d}\,T = 0$$

und

$$\mathrm{d}\,P = -\frac{S + C}{T\dfrac{\partial S}{\partial P}}\,\mathrm{d}\,T; \tag{1b}$$

da $T\dfrac{\partial S}{\partial P}$ in allen Fällen negativ ist, herrscht auch in allen Fällen bei der höheren Temperatur der höhere Druck. Beide Drucke, der in der Membran und der im Gas, sind entgegengesetzt gerichtet, ihre Differenz ruft die Bewegung des Gases hervor und ist experimentell meßbar. Um die Strömungsrichtung vorauszusagen, muß man den Koeffizienten vor $\mathrm{d}\,T$ für freies Gas und für das Gas in der Membran abschätzen.

[1]) Hieraus folgt, daß heiße poröse Pulver an kalten Gegenständen haften können, denn an dem durch den kalten Gegenstand abgekühlten Ende des Pulvers entsteht eine Saugwirkung, durch die das Pulver am kalten Gegenstand gehalten wird. Dies dürfte die Erklärung des Tammanneffektes sein; G. Tammann, Ann. d. Phys. **18**, 857, 1905; W. Biltz, ebenda **31**, 1050, 1910.

Es ist klar, daß die Moleküle in einem, wenn auch nur „mechanischen", Adsorptionsgleichgewicht mit den Porenwänden der Membran sein werden. Es läßt sich nun aus der Tatsache, daß erhöhte Temperatur ganz allgemein das Adsorptionsgleichgewicht zugunsten der Gasphase verschiebt, auf Grund eines interessanten Satzes von van't Hoff[1]) der Schluß ziehen, daß die spezifische Wärme des „adsorbierten" Gases im Gebiet der niedrigen Temperaturen kleiner ist als in der Gasphase und daß darum allgemein $(S+C)_{\text{gas}} > (S+C)_{\text{mem.}}$ anzusetzen sein wird, wobei der Unterschied mit der Stärke der Adsorption zunehmen wird, ohne auch bei der stärksten Adsorption die Größenordnung (etwa R) weit zu verlassen. Andererseits ändert sich der Druckkoeffizient $\partial S/\partial \ln P$ bei Adsorption unter denselben Bedingungen von etwa R beim freien Gas bis zu verschwindend kleinen Beträgen bei starker Adsorption. Hieraus folgt, daß der Koeffizient von $\mathrm{d}T$ für das adsorbierte Gas größer ist als für das freie und daß folglich das Gas in der *Membran* in der Richtung des Temperaturgefälles sich bewegen wird, wie es das Experiment verlangt.

In realen Fällen muß die thermische Molekularströmung stark von den Eigenschaften der Membran abhängen, was auch besonders deutlich wird, wenn man beachtet, daß der besprochene Effekt nur einen Spezialfall der in § 2 behandelten stationären Sublimation darstellt. Einen Übergang zwischen diesen beiden Systemen stellen Systeme mit Membranen bzw. Lösungsmitteln dar, in denen das Gas löslich, d. h. fester gebunden, zugleich aber beweglich ist. Sie gehorchen alle nach unserer Theorie der aus (1 b) folgenden Gleichung

$$\frac{\mathrm{d}P_1 - \mathrm{d}P_2}{\mathrm{d}T} = \frac{S_2 + C_2}{T\dfrac{\partial S_2}{\partial P}} - \frac{S_1 + C_1}{T\dfrac{\partial S_1}{\partial P}} \left[= \frac{\Delta S + \Delta C}{V} \right]_{\text{idealisiert } V_1 = V_2 = V} \tag{1c}$$

Schon Eastman hat die Abhängigkeit der zuletzt angeführten Prozesse („thermische Endosmose") von der Lösungswärme ($T\Delta S$) erkannt. Die von ihm gegebene Gleichung gehört aber zum Typus der Gleichung (3) in § 1. Das zur Zeit vorhandene experimentelle Material reicht zu einer quantitativen Prüfung unserer Gleichung nicht aus.

Gleichung (1c) ist natürlich nicht nur auf das stationäre System von Fig. 2, sondern auch auf Systeme aus zwei beliebigen (untereinander nicht mischbaren) Stoffen anzuwenden, die als Lösungsmittel für einen dritten dienen. Das Erwärmen der einen Trennungsfläche bzw. das Abkühlen der anderen ruft eine ständige Strömung des gelösten Stoffes hervor.

[1]) Vgl. B. Bružs, Rec. trav. chim. Pays Bas **50**, 230, 1931.

Wir haben mit anderen Worten in Fig. 2 ein *neutrales Thermoelement* vor uns. Auch die Gleichungen der beiden Effekte unterscheiden sich nur darum, weil die Druckkapazität $T\frac{\partial S}{\partial P} \simeq V$ mit dem Lösungsmittel variiert, wogegen die elektrische Kapazität $z\mathfrak{F}$ für das Elektron in allen Medien konstant bleibt. Die Temperaturfunktion $(S + C)$ ist bei beiden Effekten die gleiche (vgl. erste Gleichung S. 548).

Es sei nur bemerkt, daß bei erzwungener Zirkulation eines Gases im eben beschriebenen System an den Grenzflächen ein Wärmeeffekt und in der Membran ein Temperaturgradient entstehen, wobei ersterer von einem Joule-Thomson-Effekt unterschieden werden muß. Es ist dies der Dufour-Knudsen-Effekt, der die Umkehrung des eben besprochenen darstellt[1]). Man erkennt in ihm leicht das Analogon des Peltiereffektes.

Aus den obigen Überlegungen wollen wir in Übereinstimmung mit dem Experiment den Schluß ziehen, daß mit Hilfe von Membranen gemessene Molekulardrucke wohl nur unter ganz bestimmten Voraussetzungen sich der einfachen gaskinetischen Gleichung

$$\frac{\mathrm{d}\ln P}{\mathrm{d}\ln T} = \frac{1}{2} \tag{4}$$

für den Effekt nähern werden. Nun müssen wir aber berücksichtigen, daß, wenn auf spezifische Voraussetzungen über die Wandkollisionen verzichtet wird, die gaskinetische Berechnung, die zu dieser Gleichung führt, nur dann einfach ist, wenn man einen jähen Temperatursprung im Gas erzeugt denkt (Knudsen, l. c.). Nehmen wir z. B. ein äußerst langes Gasrohr (eine feinporöse Membran ist der Ersatz dafür) mit verschiedenen Temperaturen an den Enden, bilden daraus einen Kreis und „schließen" die Enden kurz durch ein Manometer, so dürfen wir die gaskinetische Druckdifferenz erwarten. Diese Anordnung ist aber, bei der der gaskinetischen Theorie entsprechenden Idealisierung, thermodynamisch als eine solche anzusehen, bei der in einem Teil des Kreises das Gas durch Reibungswiderstand im Vergleich zum anderen Teil des Gases um einen Freiheitsgrad beraubt ist, dann ist aber auch nach unserer Theorie die einzige treibende Kraft durch $\Delta C_p = R/2$ bedingt und wir erhalten auch aus unserer Theorie Gleichung (4). Man sieht hieraus, daß der *elementare Effekt* der thermischen Molekularströmung (reiner Homogeneffekt), wie es unsere Theorie verlangt, ein vollständiges Analogon des Benedickseffektes bildet, der ja bekanntlich

[1]) Dufour, Pogg. Ann. **148**, 490, 1873.

auch mit Hilfe einer Drosselanordnung in einem homogenen Metall nachgewiesen wird[1]).

Die Analogie zwischen unserem und thermoelektrischen Systemen läßt sich noch weiter verfolgen und ein neutraler Thomsoneffekt läßt sich auf Grundlage der entwickelten Vorstellungen leicht voraussagen. Verbindet man zwei Gasräume von verschiedener Temperatur durch zwei Röhren und erzwingt in einem Rohr die Strömung in einer und im anderen Rohr in anderer Richtung, so wird sich zwischen den beiden Röhren eine Temperaturdifferenz bzw. ein Wärmestrom nachweisen lassen.

Riga (Lettland), Chemisches Institut der Universität.

[1]) Die experimentelle Analogie ist rein empirisch von W. Burstyn, ZS. f. techn. Phys. **8**, 26, 1927 festgestellt worden.

Berichtigungen und Zusätze zu der Arbeit: „Die Zugfestigkeit von Glimmer und das Problem der technischen Festigkeit“ [1]).

Von **E. Orowan** in Berlin-Charlottenburg.

S. 238, Zeile 16 und 17 von oben; statt „. . . die Lockerstellenhypothese die erwähnte Schwierigkeit der Griffithschen Theorie beseitigen kann“ heißt es richtig: „. . . die Lockerstellenhypothese die erwähnte Schwierigkeit der Griffithschen Theorie *nicht* beseitigen kann.“

S. 239 ist die Fußnote über die Obreimoffsche Arbeit versehentlich fortgeblieben: J. W. Obreimoff, Proc. Roy. Soc. London (A) **127**, 290, 1930.

S. 247, Zeile 4 von unten; statt „50facher“ soll es heißen: „135facher“.

S. 252, Überschrift der Tabelle 3; statt „mit geschliffenem Rand“ heißt es richtig: „mit geschnittenem Rand“.

S. 262, Zeile 7 von unten; statt „dehnt sich aus“ soll es heißen: „dehnt sich nicht aus“.

S. 263—265: die Vergrößerung von Fig. 12 bis 14 ist etwa 50fach, die von Fig. 15 etwa 135fach.

---

[1]) ZS. f. Phys. **82**, 235—266, 1933.

Zur Streuung von Elektronen an schweren Atomen.

Von **Walter Henneberg**[1]) in München.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 16. März 1933.)

Es wird die Winkelverteilung der elastisch an Atomen gestreuten Elektronen berechnet. Das Atom wird beschrieben durch das Fermifeld, die Eigenfunktion des einfallenden Elektrons wird mit W. K. B. berechnet (§ 1 und 2). Dies Verfahren gestattet es, die für ein bestimmtes Atom gewonnenen Ergebnisse auf andere Atome zu übertragen (§ 3). Die Streuung von 100 bis 800 Volt-Elektronen an Hg, Kr und Ar wird mit den Experimenten[2]) verglichen und in guter Übereinstimmung bezüglich der Lage der Maxima und Minima gefunden (§ 5). Der Übergang in die Bornsche Theorie bei hohen Energien wird verfolgt; für Hg ergibt sich bei 30 kV noch beträchtliche Abweichung (§ 6).

Wenn man Elektronen mittlerer Geschwindigkeiten durch ein einatomiges Gas sendet, so erhält man, wie zuerst Arnot[2]) in zahlreichen schönen Versuchen nachgewiesen hat, ähnliche Maxima und Minima in der Winkelverteilung der Intensität der abgelenkten Elektronen, wie man sie aus den Beugungserscheinungen der Optik kennt. Ganz im Gegensatz zu der Elektronenbeugung an Kristallen wird diese nicht durch die periodische Struktur der durchdrungenen Materie hervorgerufen, sondern lediglich durch die starke Veränderung des „Brechungsindex", die das Potential des streuenden Atoms verursacht.

Eine theoretische Behandlung des Stoßes mit Atomen ist auf wellenmechanischer Grundlage zuerst von Born[3]) gegeben worden. Er setzt eine Störungsrechnung an unter der Voraussetzung, daß die Energie des ankommenden Elektrons groß ist gegen das Atompotential; die Intensität nimmt dann monoton mit wachsendem Ablenkungswinkel ab. Zur Deutung der Versuche von Arnot darf man daher keine Störungsrechnung anwenden, sondern muß die Lösung der exakten Schrödingergleichung benutzen. Allis und Morse[4]) gaben sie bereits für ein vereinfachtes Atommodell an; jedoch ist das von ihnen gewählte Potential bei schweren Atomen zu

[1]) Gekürzte Münchener Dissertation.

[2]) Wir nennen außer den Experimenten von F. L. Arnot, Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 655, 1931; **133**, 615, 1931; Nature **130**, 438, 1932 noch die von E. B. Jordan u. R. B. Brode, Phys. Rev. **43**, 112, 1933; C. B. O. Mohr u. F. H. Nicoll, Proc. Roy. Soc. London (A) **138**, 469, 1932; J. M. Pearson u. W. N. Arnquist, Phys. Rev. **37**, 970, 1931; J. T. Tate u. R. R. Palmer, ebenda **40**, 731, 1932.

[3]) M. Born, ZS. f. Phys. **38**, 803, 1926.

[4]) W. P. Allis u. P. M. Morse, ebenda **70**, 567, 1931.

sehr schematisiert, und zudem benutzten sie eine Reihenentwicklung, die bei größeren Energien zu langsam konvergiert. Wir werden im folgenden beiden Einwänden durch Benutzung des W. K. B. entgehen, das auch das nur numerisch gegebene Fermipotential anzuwenden gestattet.

§ 1. Problemstellung. In einer früheren Note[1]) wurden die Ergebnisse einer theoretischen Deutung der Streuung mittelschwerer Elektronen an Quecksilber mitgeteilt. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es nun, die dabei verwandten Methoden ausführlich darzulegen und sie in mehreren Richtungen auszudehnen.

Für unsere Betrachtungen setzen wir ein Einelektronenproblem an: Das ankommende Elektron wird dargestellt als ebene Welle, während das streuende Atom in die Schrödingergleichung nur als Störungspotential $-V$ eingeht. Damit ist schon gesagt, daß wir den Austausch zwischen einfallendem Elektron und Atomelektronen vernachlässigen; ebensowenig werden wir die Polarisation oder gar die Anregung des Atoms durch das ankommende Teilchen, die von dessen Geschwindigkeit abhängig sind, berücksichtigen. Messen wir alle vorkommenden Größen in Hartreeschen atomaren Einheiten und wählen als Koordinatenanfang das streuende Atom, so wird die Wellengleichung

$$(\Delta + E + 2V)\,\psi = 0, \tag{1}$$

wobei E die Energie des einfallenden Elektrons in unendlichem Abstand vom Kern ist ($E = 1$ entspricht $13{,}5_5$ Volt). Entwickeln wir nun ψ in bekannter Weise[2]) nach Kugelfunktionen

$$\psi = \sum_l a_l \frac{\psi_l(r)}{r} P_l(\cos\Theta), \tag{2}$$

so gilt für die „radiale Eigenfunktion" ψ_l die Differentialgleichung

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} + E + 2V - \frac{l(l+1)}{r^2}\right)\psi_l = 0, \tag{3}$$

und die um den Winkel Θ gegen die Einfallsrichtung des Elektrons, pro Raumwinkeleinheit gestreute Intensität $|F(\Theta)|^2$ ergibt sich aus

$$F(\Theta) = \frac{1}{2i\sqrt{E}} \sum_l (2l+1) P_l(\cos\Theta)\,(e^{2i\delta_l} - 1). \tag{4}$$

---

[1]) W. Henneberg, Die Naturwissensch. **20**, 561, 1932; siehe auch H. S. W. Massey u. C. B. O. Mohr, Nature **130**, 276, 1932.

[2]) H. Faxén u. J. Holtsmark, ZS. f. Phys. **45**, 307, 1928; J. Holtsmark, ebenda **48**, 231, 1928; **52**, 485, 1929; **55**, 437, 1929; **66**, 49, 1930.

Hier ist δ_l, wie schon Holtsmark[1]) bemerkte, die Phasendifferenz der gestörten und der ungestörten radialen Eigenfunktion in großem Abstand vom Kern; die ungestörte Wellenfunktion ψ_l^0 genügt der Differentialgleichung (3) für $V = 0$:

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} + E - \frac{l(l+1)}{r^2}\right)\psi_l^0 = 0. \tag{5}$$

§ 2. Berechnung der δ_l. Zur Berechnung der δ_l benutzt man nach einem Vorschlag von H. Bethe am zweckmäßigsten das Verfahren von Wentzel-Kramers-Brillouin (W. K. B.) in der Form, die ihm Kramers[2]) gegeben hat. Es gestattet in einfachster Weise bei beliebigem $f(r)$ die Näherungslösung einer Differentialgleichung

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} + f^2(r)\right]\psi(r) = 0 \tag{6}$$

hinzuschreiben; für Gebiete $f^2(r) > 0$, die uns allein interessieren, lautet sie:

$$\psi(r) = f^{-1/2}(r) \cdot \cos\left(\int_R^r f(\varrho)\,\mathrm{d}\varrho - \frac{\pi}{4}\right). \tag{7}$$

R ist die Nullstelle von $f(r)$, klassisch gesprochen bedeutet es den Umkehrpunkt des Elektrons. Diese Methode ist zuerst von Wentzel dazu benutzt worden, die Energieniveaus auf wellenmechanischer Grundlage zu bestimmen und so den Zusammenhang zwischen alter und neuer Theorie herzustellen[3]). Aus dem Vergleich von (6) und (1) sieht man, daß $f(r)$ den Impuls des Elektrons, das Integral im Argument von (7) also das Phasenintegral $\int p\,\mathrm{d}q$ darstellt. Über den Grad der Näherung werden wir weiter unten berichten.

Die in (3) und (5) definierten Funktionen ψ_l und ψ_l^0 werden nun

$$\left.\begin{aligned}
\psi_l(r) &= \left(E + 2V - \frac{\lambda^2}{r^2}\right)^{-1/4} \cdot \cos\left(\int_R^r \left(E + 2V - \frac{\lambda^2}{\varrho^2}\right)^{1/2} \mathrm{d}\varrho - \frac{\pi}{4}\right), \\
\psi_l^0(r) &= \left(E - \frac{\lambda^2}{r^2}\right)^{-1/4} \cdot \cos\left(\int_{R_0}^r \left(E - \frac{\lambda^2}{\varrho^2}\right)^{1/2} \mathrm{d}\varrho - \frac{\pi}{4}\right),
\end{aligned}\right\} \tag{8}$$

wobei nach Kramers (l. c.) zur Erzielung einer besseren Näherung

$$\lambda^2 = (l + \tfrac{1}{2})^2$$

[1]) J. Holtsmark, ZS. f. Phys. **55**, 439, 1929.
[2]) H. A. Kramers, ebenda **39**, 828, 1926.
[3]) Vgl. A. Sommerfeld, Wellenmechanischer Ergänzungsband, S. 158.

statt $l(l+1)$ geschrieben wurde. Die gesuchten Phasendifferenzen δ_l erhalten wir, indem wir in (8) zur Grenze $r \to \infty$ übergehen; der erste Faktor der rechten Seiten wird $E^{-1/4}$, die Argumente der cos unterscheiden sich, wenn man r statt ϱ als Integrationsvariable setzt, um

$$\delta_l = \int_R^\infty \sqrt{E + 2V - \frac{\lambda^2}{r^2}}\, dr - \int_{R_0}^\infty \sqrt{E - \frac{\lambda^2}{r^2}}\, dr. \tag{9}$$

Wir bemerken, daß diese Gleichung für den Fall eines reinen Coulombfeldes $V = Z/r$ keinen Sinn hat, da die δ_l dann über alle Grenzen wachsen; das Coulombfeld verursacht hier die gleichen Divergenzerscheinungen wie bei der Bornschen Stoßtheorie. Das Potentialfeld eines neutralen Atoms nimmt aber stets stärker ab als r^{-1}, etwa wie r^{-4}, so daß unsere δ_l einen endlichen Wert haben werden.

Für die Gültigkeit der Näherung (7) hat Madelung[1]) eine Bedingung angegeben, die man erhält, wenn man (7) in (6) einsetzt; sie lautet:

$$\frac{d^2}{dr^2} f^{-1/2} \ll f^{3/2}. \tag{10}$$

Diese Ungleichung besteht natürlich nicht in unmittelbarer Nähe der Nullstelle R der Funktion f; aber schon in ziemlich kleiner Entfernung von der Stelle R ist sie (bei nicht zu kleinem E) hinreichend erfüllt, und in der Umgebung von R, in der (10) nicht besteht, genügt es nach Kramers, daß f^2 merklich linear in r verläuft. Um zu prüfen, wie gut die δ_l durch (9) wiedergegeben werden, bedienten wir uns des einfachen Potentials

$$V = Z\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0}\right) \text{ für } r < r_0, \quad V = 0 \text{ für } r > r_0,$$

wie es von Allis und Morse (l. c.) benutzt wurde. In einem Fall spezieller Werte der Parameter E, Z, r_0, auf den wir im Anhang 1 zurückkommen, lassen sich die δ_l einerseits ganz einfach exakt, andererseits mit Hilfe von (9), beidemal auf analytischem Wege bestimmen. Es ergab sich eine Übereinstimmung von wenigen Prozent, obwohl die Energie E noch recht klein war ($E \approx 6{,}5$)[2]). Man sieht unmittelbar, daß die Ungleichung (10) für große Energien immer besser erfüllt sein muß, da großes E

---

[1]) E. Madelung, ZS. f. Phys. **67**. 516, 1931.

[2]) Dabei ist besonders hervorzuheben, daß auch im Falle $l = 0$ λ^2 statt $l(l+1)$ geschrieben werden mußte.

großes $f(r)$ zur Folge hat[1]). Bei immer kleiner werdender Energie ist (10) nur für die kleinsten l erfüllt; aber dann sind auch nur die ersten δ_l merklich von Null verschieden[2]).

§ 3. Diskussion der δ_l für das Fermipotential. Wichtig ist die Wahl eines guten Potentials. Für große Atome wird z. B. ein so stark schematisiertes Atommodell, wie es von Allis und Morse (l. c.) benutzt wurde, recht schlecht. Wir wählten daher das Fermische statistische Potential[3]), das man bei allen nicht zu leichten Atomen[4]) mit Erfolg anwenden kann. Es läßt sich bekanntlich in der Form darstellen:

$$V = \frac{Z}{r}\,\varphi\left(\frac{r}{\mu}\right); \quad \mu = \mu_0 Z^{-1/3}, \tag{11}$$

wobei Z die Ordnungszahl des Atoms, $\mu_0 = 0{,}885$ eine von Fermi benutzte universelle Konstante ist; φ erhält man aus einer Differentialgleichung, deren Lösung von Fermi u. a. numerisch angegeben wurde.

Da sich die charakteristischen Merkmale der verschiedenen Atome nur in einer Änderung der Koordinatenmaßstäbe äußern, lassen sich die einmal für ein bestimmtes Atom für *alle* Energien und *alle* l berechneten δ_l ohne weiteres auf andere Atome übertragen. Um das einzusehen, formen wir das erste Glied der rechten Seite von (9) um, nachdem wir (11) eingesetzt haben; es wird mit $x = r/\mu$

$$\int \sqrt{E + 2V - \frac{\lambda^2}{r^2}}\,\mathrm{d}r = \int \sqrt{E + 2\frac{Z\varphi(x)}{\mu_0 Z^{-1/3} x} - \frac{\lambda^2}{\mu_0^2 Z^{-2/3} x^2}}\,\mu_0 Z^{-1/3}\,\mathrm{d}x$$

$$= \mu_0 Z^{1/3} \int \sqrt{E Z^{-4/3} + \frac{2}{\mu_0}\frac{\varphi}{x} - \frac{\lambda^2 Z^{-2/3}}{\mu_0^2 x^2}}\,\mathrm{d}x.$$

Wir erkennen daraus, daß $Z^{-1/3}\delta_l$ invariant bleibt, wenn wir setzen:

$$E Z^{-4/3} = E' Z'^{-4/3}; \qquad \lambda Z^{-1/3} = \lambda' Z'^{-1/3}. \tag{12}$$

Indem wir die Abhängigkeit der δ_l von E und Z besonders betonen und

$$\sqrt[3]{\frac{Z'}{Z}} = q$$

---

[1]) Außerdem ist das von uns bei der Prüfung gewählte Potential besonders ungünstig für die Gültigkeit des W. K. B., weil am Punkte $r = r_0$ die erste Ableitung von V unstetig ist [vgl. (10)]. Bei glatt verlaufenden Potentialen dürfte die Annäherung durch das W. K. B. noch besser sein.

[2]) Näheres hierüber siehe in der Dissertation von W. Voss, ZS. f. Phys., folgende Arbeit.

[3]) E. Fermi, ZS. f. Phys. **48**, 73, 1928.

[4]) Jedoch mindestens bis $Z = 18$ (Argon); vgl. § 5.

setzen, fassen wir das Ergebnis zusammen in der für beliebige q gültigen Gleichung

$$\delta_{(\lambda)}(E; Z) = \frac{1}{q}\,\delta_{(q\,\lambda)}(q^4 E; q^3 Z); \qquad \delta_{(\lambda)} = \delta_{\lambda\,-1/2} = \delta_l. \tag{13}$$

Mit dieser Formel kann man aus den Angaben der Fig. 1, die für $Z' = 80$ (Hg) gelten, die δ_l für beliebige andere Streuatome (Z) bei vorgegebener Energie E und beliebigem l finden, indem man $\delta_{(q\,\lambda)}$ von Hg bei der Energie $q^4 E$ aufsucht $\left(q = \sqrt[3]{\frac{80}{Z}}\right)$.

Wir haben uns nun mit der Auswertung der Formel (9) zu beschäftigen. Eine sehr einfache Darstellung ergibt sich, falls E und l groß genug sind, daß überall $V(r) \ll E - \lambda^2/r^2$ gilt (außer in unmittelbarer Nähe der Nullstelle R), also auch $R \approx R_0$, und wenn weiter $R_0 = \lambda/\sqrt{E}$ so groß ist, daß wir für $\varphi(x)$ die Sommerfeldsche asymptotische Formel[1]) benutzen können. Die erste Voraussetzung gestattet uns zu schreiben:

$$\delta_l = \int_{R_0}^{\infty} \frac{V(r)\,\mathrm{d}r}{\sqrt{E - \lambda^2/r^2}}, \tag{14}$$

da das Intervall $R \ldots R_0$ wenig zum Integral beitragen wird und die Differenz der Wurzeln nach V entwickelt werden kann. Die zweite Annahme ermöglicht uns eine genäherte analytische Auswertung des Integrals, die wir im Anhang 2 ausführen werden; sie ergibt

$$\delta_l = \sqrt{\frac{2}{3}}\,\frac{Z}{\sqrt{E}}\,\frac{\varphi_0}{\sqrt{1 - \varphi_0^{\sigma/3}}}; \qquad \sigma = 0{,}772; \tag{15}$$

wo

$$\varphi_0 = \varphi\left(\frac{\lambda}{\mu\sqrt{E}}\right)$$

der Wert von φ an der Stelle R_0 ist.

Für den Fall *sehr* großer l können wir $\varphi = 144/x^3$, also $\varphi_0 = \frac{144\,\mu^3 E^{3/2}}{\lambda^3}$ setzen oder mit $\mu = \mu_0 Z^{-1/3}$

$$\lim_{l=\infty} \delta_l = \alpha' E \lambda^{-3}; \qquad \alpha' = 144\,\mu_0^3 \cdot \sqrt{\frac{2}{3}} = 81{,}5. \tag{16'}$$

---

[1]) A. Sommerfeld, Rend. Lincei **15**, 788, 1932; ZS. f. Phys. **78**, 283, 1932. Durch einen Druckfehler ist in der ersten Arbeit unsere Formel (15) etwas falsch angegeben, der Exponent im Nenner sollte in der dortigen Bezeichnung $\lambda/3$ statt $2/3$ heißen.

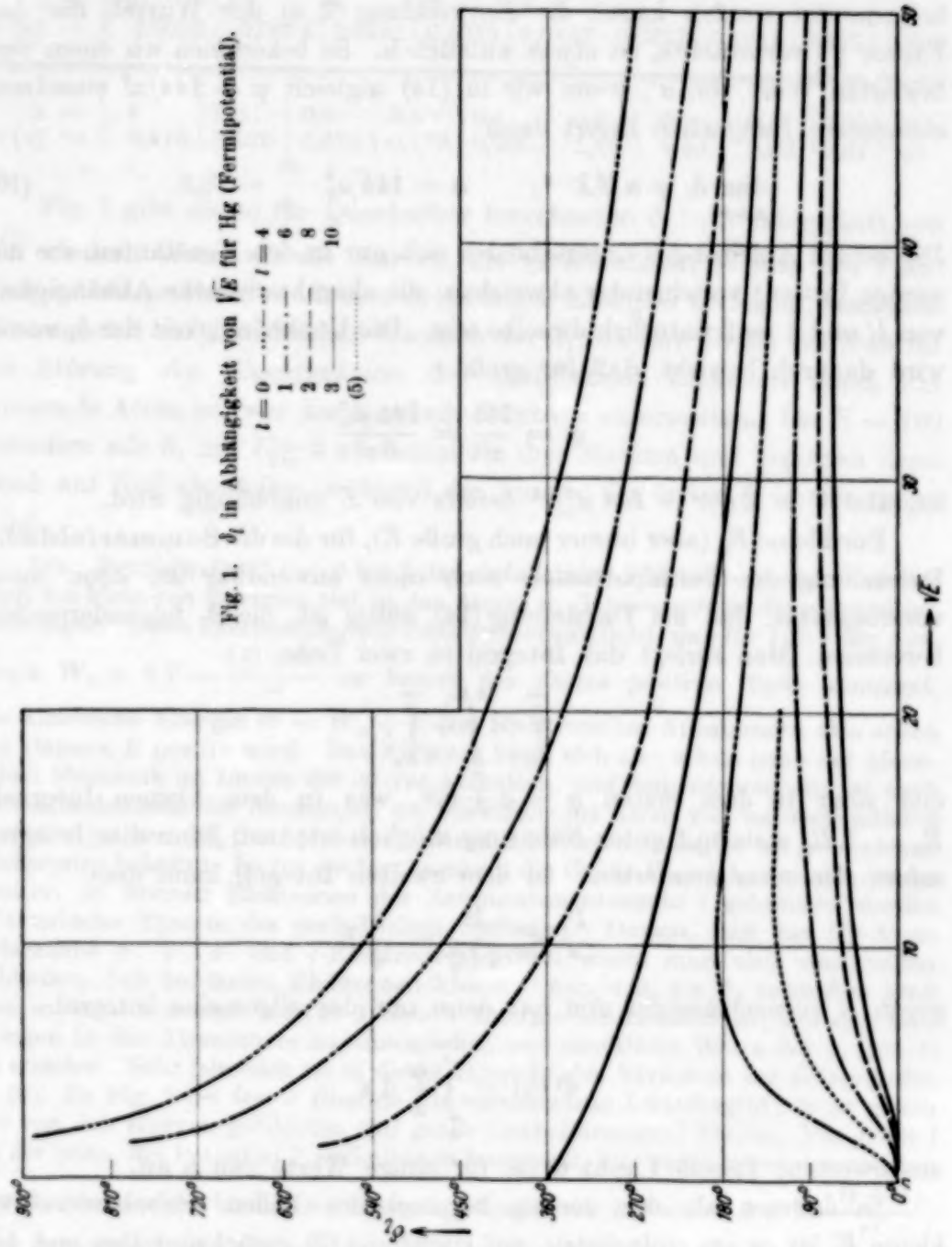


Fig. 1. δ_l in Abhängigkeit von $\sqrt{E}$ für Hg (Fermipotential).

δ_l nimmt also mit der dritten Potenz von λ ab und wird unabhängig vom streuenden Atom. Aus der in Anhang 2 gegebenen Ableitung von (15) sieht man, daß dem Wert des Zahlenfaktors α' keine allzu große Bedeutung beigemessen werden kann; die Entwicklung (2, 5) der Wurzel, die den Faktor $\sqrt{\frac{2}{3}}$ verursachte, ist etwas willkürlich. So bekommen wir einen verbesserten Wert von α', wenn wir in (14) sogleich $\varphi = 144/x^3$ einsetzen, elementare Integration liefert dann

$$\lim_{l=\infty} \delta_l = \alpha E \lambda^{-3}; \qquad \alpha = 144\,\mu_0^3 \cdot \frac{\pi}{4} = 78{,}5. \tag{16}$$

Die beiden Ableitungen unterscheiden sich nur in den Konstanten, die um wenige Prozent voneinander abweichen; die charakteristische Abhängigkeit von E und λ muß natürlich dieselbe sein. Die Unabhängigkeit der δ_l von Z wird dadurch bewirkt, daß für große r

$$\varphi = \frac{144}{x^3} = \frac{144\,\mu_0^3}{Z r^3}$$

ist, also $V = Z\varphi/r = 144\,\mu_0^3/r^4$ bereits von Z unabhängig wird.

Für kleine R_0 (aber immer noch große E), für die die Sommerfeldsche Darstellung des Fermipotentials noch nicht anwendbar ist, kann man, vorausgesetzt, daß die Darstellung (14) gültig ist, die δ_l folgendermaßen berechnen: Man zerlegt das Integral in zwei Teile,

$$\int_{R_0}^{\infty} = \int_{R_0}^{2R_0} + \int_{2R_0}^{\infty},$$

und setzt in dem ersten $\varphi = a + b/r$, was in dem kleinen Intervall $R_0 \ldots 2R_0$ stets mit guter Näherung möglich ist; man kann dies Integral sofort elementar auswerten. In dem zweiten Integral kann man

$$\frac{\lambda^2}{r^2} \leqq \frac{\lambda^2}{4R_0^2} = \frac{1}{4}E$$

gegen E vernachlässigen und hat dann nur das allgemeine Integral

$$\Phi(a) = \int_a^{\infty} \frac{\varphi}{x}\,\mathrm{d}x$$

auszuwerten; Tabelle 1 gibt $\Phi(a)$ für einige Werte von a an.

In anderen als den soeben besprochenen Fällen, insbesondere für kleine E, ist es am einfachsten, auf Gleichung (9) zurückzugreifen und die dort vorkommenden Integrale graphisch zu bestimmen. Man kann dies mit hinreichender Genauigkeit durchführen und die δ_l mit einem Fehler von wenigen Grad angeben.

Tabelle 1. $\Phi(a) = \int_a^\infty \frac{\varphi}{x}\,\mathrm{d}x$.

$a =$	20	10	8	6	5	4	3	2	1,5
$\Phi(a) =$	0,0023	0,0014	0,0181	0,0319	0,0447	0,0657	0,1041	0,187	0,268

$a =$	1	0,8	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0,05	0
$\Phi(a) =$	0,418	0,520	0,671	0,779	0,920	1,12	1,43	2,03	2,67	∞

Fig. 1 gibt die so für Quecksilber berechneten δ_l in Abhängigkeit von $\sqrt{E}$ wieder. Wenn wir die Kurven, die verschiedenen Werten des Parameters l entsprechen, von hohen zu niedrigen Energien verfolgen, bemerken wir zunächst ein allmähliches Wachsen der δ_l; da ihre Größe ein Maß für die Störung der Eigenfunktion des einfallenden Elektrons durch das streuende Atom ist, war das Ergebnis durchaus zu erwarten. Bis $E = 100$ erreichen alle δ_l mit $l \geqq 4$ nacheinander ihre Maxima und beginnen dann rasch auf Null abzufallen, während der Anstieg der ersten δ_l immer steiler wird.

Die „Partialwellen" $l = 0$ bis 3 des einfallenden Elektrons können nämlich auch bei kleinsten Energien tief in das Atom, in Gebiete mit großem Potential, eindringen. Diese Erscheinung wird dadurch ermöglicht, daß für $l \leqq 3$ der Ausdruck $W_0 = 2V - \frac{l(l+1)}{r^2}$ im Innern des Atoms positive Werte annimmt, die kinetische Energie $W = W_0 + E$ des Elektrons im Atominnern also schon bei kleinem E positiv wird. Das Elektron kann sich also schon nach der klassischen Mechanik im Innern des Atoms aufhalten, und dementsprechend ist auch wellenmechanisch das Eindringen des Elektrons ins Atom viel wahrscheinlicher als bei negativem W_0 (bei höheren l). Die gleiche Erscheinung ist bei gebundenen Elektronen bekannt: Ist für ein bestimmtes l die Größe W_0 im Innern des Atoms positiv, so können Elektronen der Azimutalquantenzahl l gebunden werden (Fermische Theorie des periodischen Systems). Daraus, daß das Hg-Atom gebundene s-, p-, d- und f-Elektronen enthält, kann man also unmittelbar schließen, daß bei freien Elektronen kleiner Energie δ_0 bis δ_3 besonders groß sein müssen, während bei $l \geqq 4$ höhere Energie erforderlich ist, um das Eindringen in das Atominnere zu ermöglichen und merkliche Werte der δ_l ($l \leqq 4$) zu erzielen. Sehr lehrreich ist in dieser Hinsicht das Verhalten der Integranden in (9), die Fig. 2 bei fester Energie für verschiedene l wiedergibt; δ_l ist gleich der von den Kurven gebildeten (für große l sichelförmigen) Fläche. Für große l ist der erste, das Potential V enthaltende Integrand, nur wenig gegen den zweiten verschoben; für die kleinsten l dagegen gelangen wir in Gebiete $2V > \frac{l(l+1)}{r^2}$, und der erste Integrand erreicht ein scharf ausgeprägtes Maximum, das den Hauptbeitrag zu δ_l liefert. So versteht man, warum δ_l bei kleinem E fällt für $l \leqq 3$, dagegen steigt für $l \geqq 4$: Vergrößerung der Energie bedeutet bei großen l Verkleinerung von R und R_0, diese Partialwelle dringt bei wachsender Energie

tiefer ins Atom ein und wird daher mehr gestört; δ_l wächst. Bei kleinen l dagegen ist R im wesentlichen durch V und l gegeben, R_0 nimmt wieder ab mit E, der erste Integrand liefert also fast den gleichen Beitrag bei wachsender Energie, der zweite einen größeren, d. h. δ_l wird kleiner.

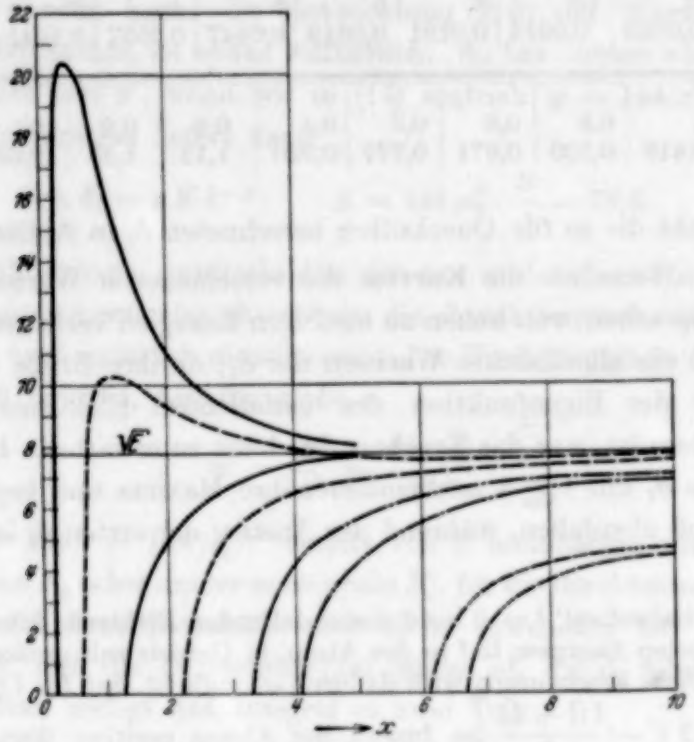


Fig. 2. Integranden von Gleichung (9) für Hg, $E = 60$.

Damit für $E = 0$ eine endliche Streuintensität herauskommt, muß $\cos 2\delta_l = 1$, also $\delta_l = n(l)\,\pi$ werden, wo n eine von l abhängige ganze Zahl ist. Für Hg sahen wir bereits, daß $n(l) = 0$ für $l \geqq 4$; für $l \leqq 3$ wird nach W. K. B.

$$n(0) = 14, \quad n(1) = 11, \quad n(2) = 7, \quad n(3) = 2.$$

Schließlich ergänzen wir Fig. 1 durch Angabe der δ_l für Hg, $E = 6400$:

$l =$	0	1	2	3	4	5	6	7
$\delta_l =$	203°40	157°	129°50′	111°30′	98°	87°50′	79°40′	73°.

§ 4. Relativistische δ_l. Wir wollen kurz das Verhalten der δ_l bei relativistischer Behandlung betrachten. Eine relativistische Theorie des Elektronenstoßes hat Møller entwickelt und bei Berücksichtigung des Austausches gute Übereinstimmung mit der Erfahrung erzielt[1]). Er rechnet sogleich mit der Wechsel-

[1]) Chr. Møller, Ann. d. Phys. **14**, 531, 1932. Eine numerische Auswertung seiner Formel (74), die sehr gut mit den Experimenten von Champion stimmt, findet sich in dem dänischen Teil seiner Dissertation, Kopenhagen 1932, oder bei F. C. Champion, Proc. Roy. Soc. London (A) **137**, 688, 1932.

wirkung von Atomelektron und einfallendem Elektron und setzt dabei retardiertes skalares und Vektorpotential in die Matrixelemente ein. Wir werden uns dagegen wegen der Kleinheit des Vektorpotentials damit begnügen, als erste Näherung die relativistische Schrödingergleichung nur mit skalarem Potential zu benutzen; sie lautet

$$\left(\Delta + \frac{(E + E_0 + 2V)^2 - E_0^2}{2E_0}\right)\psi = 0, \tag{17}$$

wo $E_0 = m_0 c^2$ (= 37500 in unseren Einheiten) die Ruheenergie, E die kinetische Energie des Elektrons ist. Entwickeln wir ψ wieder wie in § 1 nach Kugelfunktionen, so erhalten wir die zu (3) analoge Gleichung

wo
$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{d^2}{dr^2} + E' + 2V' - \frac{\lambda'^2}{r^2}\right)\psi_l &= 0, \\ E' &= E\left(1 + \frac{E}{2E_0}\right), \\ V' &= V\left(1 + \frac{E}{E_0}\right), \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

und für den Fall $V = \frac{Z}{r}$ $\lambda'^2 = \lambda^2 + 2\frac{Z^2}{E_0}$ gesetzt ist. Da in einem neutralen Atom das Potential sehr viel rascher abfällt als das Coulombfeld, weicht λ'^2 von λ^2 stets um weniger ab als $2Z^2/E_0$, und man kann $\lambda' = \lambda$ setzen außer für die kleinsten l.

Wie im nicht-relativistischen Fall erhält man bei reinem Coulombfeld [vgl. (26), (27), § 6)]

$$\delta_l' = \frac{d\delta_l}{dl} = -\operatorname{arctg}\frac{n'}{\lambda} = -\operatorname{arctg}\frac{\left(1 + \frac{E}{E_0}\right)n}{\sqrt{1 + \frac{E}{2E_0}}\,\lambda}, \tag{19}$$

wobei analog zu (27)

$$n = \frac{Z}{\sqrt{E}}; \quad n' = \frac{Z}{\sqrt{E'}}; \quad N = \lim_{E=\infty} n' = Z\sqrt{\frac{2}{E_0}}. \tag{20}$$

Dann wird

$$\lim_{E=\infty} \delta_l' = -\operatorname{arctg}\frac{N}{\lambda}.$$

Die δ_l' streben für große Energien, ganz anders als im nichtrelativistischen Fall, einem von der Energie unabhängigen endlichen Grenzwert zu; die δ_l selber werden sogar logarithmisch unendlich, wie man folgendermaßen erkennt:

Man setze zur Vereinfachung der Rechnung sogleich $E \gg E_0$ voraus, so daß also $E' = E^2/2E_0$, $V' = VE/E_0$ wird; ferner wähle man $S > 2R_0$ unabhängig von E so, daß man in dem ersten Integral in (9) $V = Z/r$ setzen kann, dann liefert elementare Integration

$$\int_k^S \sqrt{E' + 2V' - \frac{\lambda^2}{r^2}}\,dr - \int_{R_0}^S \sqrt{E' - \frac{\lambda^2}{r^2}}\,dr$$
$$= n'\left(\ln E + 1 + \ln\frac{S}{\sqrt{n'^2 + \lambda^2}}\sqrt{\frac{2}{E_0}}\right) - \lambda\operatorname{arctg}\frac{n'}{\lambda}. \tag{21}$$

Den zweiten Teil mit $r \geqq S$ werten wir nach Formel (14) aus und erhalten (wie in § 3)

$$\int_S^\infty \frac{V'(r)\,\mathrm{d}\,r}{\sqrt{E^2 - \lambda^2/r^2}} = n'\,\Phi(\mu' S); \quad \mu' = \mu_0 Z^{-1/3} = \mu_0 \left(\frac{Z E}{E_0}\right)^{-1/3}. \tag{22}$$

Wegen (20) bis (22) wird also

$$\lim_{E=\infty} \delta_l = N \ln E + N\left(1 + \Phi(\mu' S) + \ln \frac{S}{\sqrt{N^2 + \lambda^2}} \sqrt{\frac{2}{E_0}}\right) - \lambda \operatorname{arctg} \frac{N}{\lambda}. \tag{23}$$

Hier wird das erste Glied logarithmisch unendlich, die anderen Glieder bleiben endlich. Wir haben also Fig. 1 nach großen Energien so zu erweitern, daß die δ_l ein Minimum etwa bei $E = E_0$ erreichen, um dann langsam wieder anzusteigen. Für die Berechnung der Streuintensität werden wir aber stets nichtrelativistisch rechnen.

§ 5. Streukurven im Bereich experimenteller Messungen. Fig. 3 gibt den Verlauf der δ_l als Funktion von l für verschiedene streuende Atome

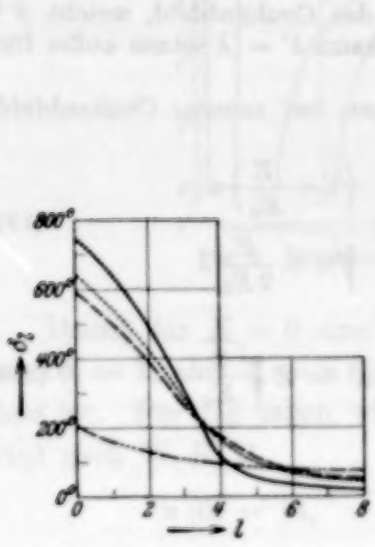


Fig. 3a. δ_l in Abhängigkeit von l für Hg (Fermipotential).
——— $E = 10$,
..... $E = 35{,}5$,
– – – – $E = 60$,
– – ··· – $E = 6400$.

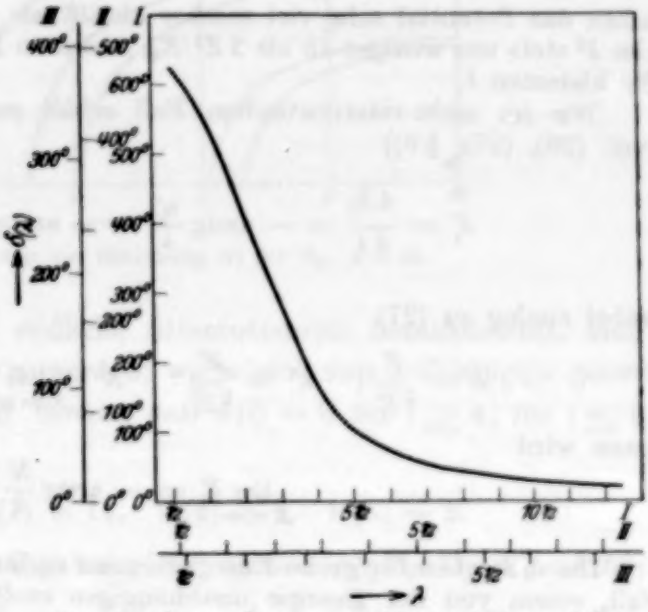


Fig. 3b. $\delta_{(\lambda)} = \delta_{\lambda - 1/2}$ in Abhängigkeit von λ bei entsprechenden Energien für verschiedene Atome [gemäß Gleichung (13)].
Skale I: $E = 43{,}5$; Hg ($q = 1$),
„ II: $E = 15$; Kr ($q = 1{,}305$),
„ III: $E = 6$; Ar ($q = 1{,}64$).

und Energien E des ankommenden Elektrons wieder: Für kleine Energien haben die Kurven einen Wendepunkt, der gerade bei dem für das streuende Atom charakteristischen l liegt; bei größeren Energien dagegen verlaufen sie völlig glatt. Für die Streuintensität $|F(\Theta)|^2$, die nach (4) zu berechnen

ist[1]), sind nun $\sin 2\,\delta_l$ im Realteil von $F(\Theta)$ und $1 - \cos 2\,\delta_l$ im Imaginärteil maßgebend; d. h. nur diejenigen Kugelfunktionen werden den Verlauf von $F(\Theta)$ wesentlich beeinflussen, für die δ_l in der Nähe eines ungeraden Vielfachen von $\pi/2$ liegt. Ferner ist es klar, daß die großen l keine Rolle spielen können; die δ_l und damit die Faktoren der Kugelfunktionen ändern sich mit wachsendem Index so langsam, daß außer bei kleinsten Winkeln gegenseitige Vernichtung der Summenglieder durch Interferenz eintritt. Schließlich kann bei großen Atomen der Beitrag von P_0 und P_1 auch nicht viel ausmachen, da diese Summanden gegenüber P_2 und P_3 zu kleine Gewichte $(2\,l + 1)$ haben. Ausschlaggebend werden daher die Partialwellen sein, die gerade eben noch die erwähnte Ausnahmestellung (große δ_l bei kleinem E) haben. Das sind für Hg die Wellen $l = 2$ und 3. Speziell für $E = 60$ (812 Volt) ist nun bei Hg $\delta_2 = 393^0$, $\delta_3 = 275^0$: Wir werden demnach ein Beugungsbild erwarten, das dem von P_3^2 ähnlich ist, also Maxima aufweist bei 65 und 115°, Minima bei 40, 90 und 140°. Ebenso wird die Streuung bei A, $E = 6$ (81 Volt), im wesentlichen wiedergegeben durch P_2^2 ($\delta_2 = 128^0$), was Mohr und Nicoll (l. c.) bereits aus ihren Versuchsergebnissen schlossen. Etwas schwieriger wird die Deutung, sobald nicht eine, sondern mehrere Kugelfunktionen ausgezeichnet sind. Das tritt z. B. bei Hg, $E = 35{,}5$ (480 Volt) ein, wo δ_2 und δ_3 (426 bzw. 285°) günstig liegen. Maxima sind daher zu erwarten bei 30, 80 und 130°, da hier P_2 und P_3 gleiche Vorzeichen haben (die Vorzeichen von $\sin 2\,\delta_l$ und $1 - \cos 2\,\delta_l$ müssen hierbei natürlich beachtet werden!), ebenso sollten Minima auftreten bei entgegengesetztem Vorzeichen von P_2 und P_3, also bei 50, 100 und 150° — über die Intensität bei 0 und 180° läßt sich an Hand dieser beiden Summanden nichts aussagen, da dort *alle* Kugelfunktionen wichtig sind.

Die bisherigen Betrachtungen können natürlich nur eine sehr rohe Vorstellung von der wahren Winkelverteilung geben, tatsächlich werden die Stellen der Extrema leicht durch die Mitwirkung der übrigen, soeben vernachlässigten Kugelfunktionen verschoben. Eine exakte Rechnung — bezüglich der Einzelheiten verweisen wir auf Anhang 3 — liefert die in Fig. 4 dargestellten Streukurven, die die Intensität $|F(\Theta)|^2$ in Abhängigkeit vom Ablenkungswinkel Θ wiedergeben; ferner sind in den Kurven die

---

[1]) Im Gegensatz zu J. Holtsmark, l. c. **55**, W. P. Allis u. P. M. Morse, l. c. und P. M. Morse, Rev. Mod. Phys. **4**, 577, 1932, berechnen wir zunächst das komplexe $F(\Theta)$ und gehen erst dann zum Absolutbetrag über. Das bedeutet bei vielen Summanden gegenüber der Bildung der Doppelsumme FF^* eine große Vereinfachung.

Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen verschiedener eingangs zitierter Autoren eingezeichnet[1]). Zunächst werden die Überlegungen des

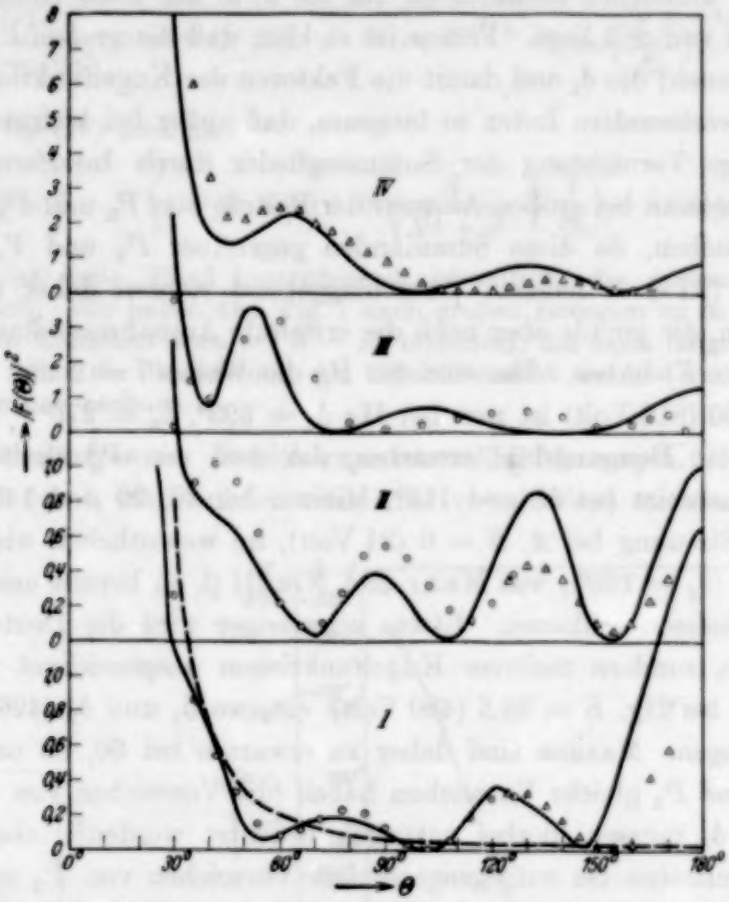


Fig. 4a. Winkelverteilung der Streuung von Elektronen verschiedener Geschwindigkeiten an mehreren Atomen; gestreute Intensität $|F(\Theta)|^2$ in Abhängigkeit von Θ, verglichen mit den Experimenten.

——— theoretisch mit Fermipotential nach (4) (exakt),
– – – " " " " (24) (Born).

I. Hg $E = 60$ (810 V) ○○○ 800 V Arnot.
△△△ 800 V Jordan, Brode.
II. Hg $E = 35{,}5$ (480 V) ○○○ 480 V Arnot.
△△△ 480 V Jordan, Brode.
III. Hg $E = 15$ (200 V) ○○○ 200 V Arnot.
IV. Hg $E = 10$ (135 V) △△△ 135 V Jordan, Brode.

vorigen Abschnitts recht gut bestätigt, die größte Abweichung zeigt der zuletzt besprochene schwierigere Fall. Ferner sieht man, daß die Überein-

[1]) Von der zuletzt erschienenen Arbeit von Jordan und Brode wurden nur die Meßpunkte für $\Theta > 120^0$ eingetragen, um die Figur nicht unübersichtlich zu machen. Die Messungen von Pearson und Arnquist sowie Tate und Palmer brauchten nicht eingetragen zu werden, da sie sich mit denen von Arnot decken.

stimmung der theoretischen Kurven mit den Meßpunkten gut ist, vor allem, wenn man berücksichtigt, daß bei der ganzen Rechnung keinerlei willkürliche Parameter zur Verfügung standen, wie dies bei früheren Arbeiten stets der Fall war. Sehr befriedigend ist auch die experimentelle Bestätigung des theoretisch vorhergesagten[1]) Maximums bei 180° in den Fig. 4 I und II durch die kürzlich erschienene Arbeit von Jordan und Brode. Es wurde

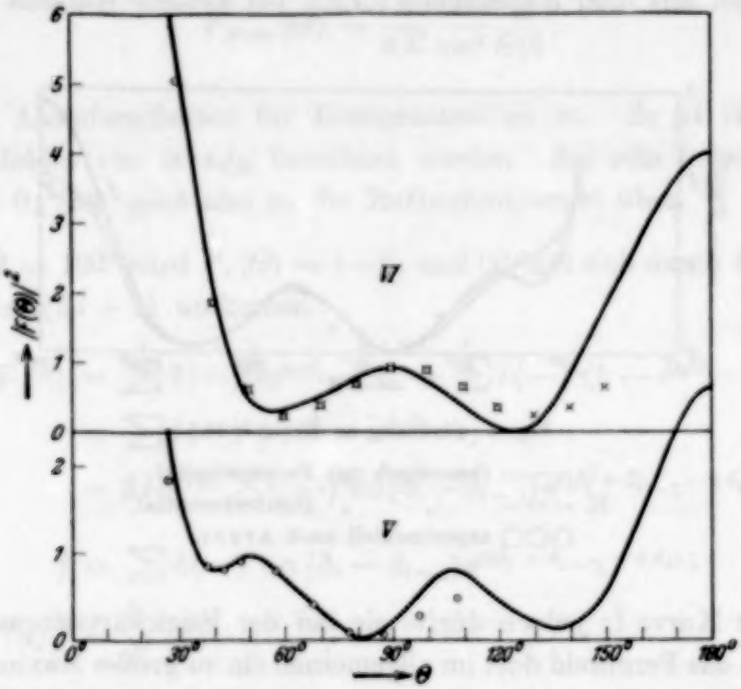


Fig. 4 b. Winkelverteilung der Streuung von Elektronen verschiedener Geschwindigkeiten an mehreren Atomen; gestreute Intensität $|F(\Theta)|^2$ in Abhängigkeit von Θ, verglichen mit den Experimenten.

V. Kr $E = 15$ (200 V) ○○○ 200 V Arnot.
VI. Ar $E = 6$ (81 V) ○○○ 83 V Arnot.
××× 84 V Mohr, Nicoll.

nur der Ordinatenmaßstab der experimentellen Kurven möglichst günstig gewählt; das ist deshalb zulässig, weil ihre Absolutwerte entweder gar nicht oder nur mit ziemlicher Unsicherheit angegeben sind. Besonders eindrucksvoll ist der Verlauf der Kurven für Hg, 800 Volt, wo Maxima und Minima in Lage und Höhe völlig übereinstimmen. Zum Vergleich wurde auch die Streuintensität nach Born[2]) eingezeichnet, der Ordinatenmaßstab mußte dabei auf $^1/_{16}$ verkleinert werden. Bei kleineren Energien werden die Abweichungen der theoretischen Kurven von den experimentellen größer, was damit zusammenhängen dürfte, daß dort bereits der Austausch einen merklichen Einfluß ausübt.

[1]) Vgl. hierzu W. Henneberg, l. c.
[2]) Vgl. H. Bethe, Ann. d. Phys. **5**, 325, 1930; § 16.

Um einen ungefähren Anhaltspunkt für die Abhängigkeit der Winkelverteilung vom Potential zu gewinnen, wurde für Krypton, 200 Volt, die Streuung auch mit Hilfe des Hartreeschen „self-consistent field", das einer Arbeit von Holtsmark entnommen wurde, berechnet. Das Ergebnis ist in Fig. 5 dargestellt, die neben der Kurve I nach Fermi (vgl. Fig. 4) die nach Hartree (II) enthält. Überraschenderweise wird die Übereinstimmung der letzteren mit dem Experiment (○○○) bei kleinen Winkeln schlechter

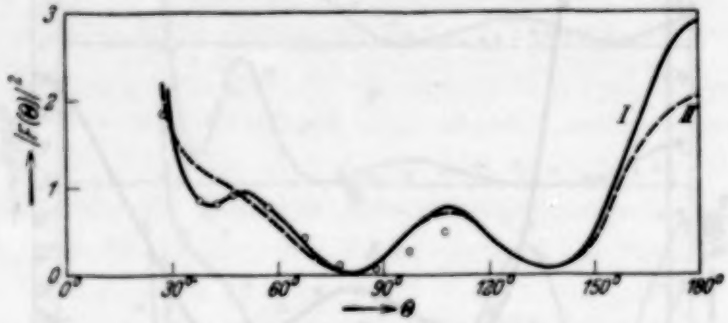


Fig. 5. Streuung an Kr, $E = 15$.
I. ——— theoretisch mit Fermipotential,
II. – – – „ „ Hartreepotential,
○○○ experimentell nach Arnot.

als die der Kurve I; jedoch dürfte sie bei der Rückwärtsstreuung besser werden, da das Fermifeld dort im allgemeinen ein zu großes Maximum liefert (vgl. auch Fig. 4, I und II).

Ein Überblick über die Streukurven der Fig. 4 zeigt, daß trotz guter Übereinstimmung der Kurven in ihrem qualitativen Verlauf das letzte experimentelle Maximum stets gegenüber dem theoretischen nach größeren Winkeln zu verschoben ist. Nach den soeben diskutierten Ergebnissen der Fig. 5 scheint es, daß der Fehler kaum in der Vernachlässigung des Schalenaufbaues liegt. Es bliebe zu untersuchen, wie weit die Polarisation oder der Austausch, der bei kleinsten Geschwindigkeiten nach Rechnungen von Feenberg[1]) die Winkelverteilung wesentlich verändert, noch unsere Kurven zu verbessern vermögen.

§ 6. Übergang zu hohen Geschwindigkeiten, nicht-relativistisch. Wir wenden uns nun dem Verhalten der Streuintensität bei immer größer werdenden Energien zu, wobei wir *nicht-relativistisch* rechnen wollen.

[1]) E. Feenberg, Phys. Rev. **40**, 40; **42**, 17, 1932.

Mott[1]) hat gezeigt, daß die allgemeine Formel (4) in die von Born übergeht, sobald alle $\delta_l \ll 1$ sind, und wir wollen nun untersuchen, auf welche Weise dieser Übergang stattfindet.

Zunächst betrachten wir die nach rückwärts abgebeugten Elektronen ($\Theta = 180^0$). Bekanntlich[2]) ist die Streuamplitude nach Born

$$F_{\text{Born}}(\Theta) = \frac{Z}{2E} \frac{1 - \mathfrak{F}}{\sin^2 \Theta/2}, \tag{24}$$

wo $\mathfrak{F}$ der Atomformfaktor für Röntgenstrahlen ist. Er ist für den Fall des Fermifeldes von Bragg berechnet worden. Bei sehr hohen Energien wird $\mathfrak{F} = 0$; (24) geht also in die Rutherfordformel über.

Für $\Theta = 180^0$ wird $P_l(\Theta) = (-)^l$, und (4) läßt sich durch Aufspaltung des Faktors $(2l + 1)$ umformen:

$$\left.\begin{aligned} 2i\sqrt{E}\,F(\pi) &= \sum l(-)^l (e^{2i\delta_l} - 1) + \sum l(-)^l (1 - e^{2i\delta_{l-1}}) \\ &= \sum l(-)^l (e^{2i\delta_l} - e^{2i\delta_{l-1}}) \\ &= 2ie^{2i\delta_0} \sum l(-)^l \sin(\delta_l - \delta_{l-1})\, e^{i(\delta_l + \delta_{l-1} - 2\delta_0)}; \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

also mit

$$\left.\begin{aligned} f &= \sum l(-)^l \sin(\delta_l - \delta_{l-1})\, e^{i(\delta_l + \delta_{l-1} - 2\delta_0)}; \\ |F(\pi)|^2 &= \frac{1}{E} |f|^2. \end{aligned}\right\}$$

Nach dieser Umformung brauchen wir zur Berechnung der Rückwärtsstreuung nicht die δ_l selber, sondern nur ihre Differenzen, die mit weit größerer Genauigkeit zu bestimmen sind. Bei hohen Energien setzen wir nämlich $\delta_l - \delta_{l-1} = \delta'_{l-1/2}$ und erhalten für das reine Coulombfeld $V = Z/r$

$$\delta_l - \delta_{l-1} = -\operatorname{arctg} \frac{n}{l} \tag{26}$$

mit

$$n = \frac{Z}{\sqrt{E}}. \tag{27}$$

Wenn wir jetzt zu $\lim E = \infty$ übergehen, können wir (26) benutzen und $\delta_l - \delta_{l-1} = \operatorname{tg}(\delta_l - \delta_{l-1}) = \sin(\delta_l - \delta_{l-1})$ setzen, ferner die Abschätzungs-

[1]) N. F. Mott, Proc. Cambridge Phil. Soc. **25**, 304, 1929.
[2]) Vgl. H. Bethe, l. c.

formel (4, 5) des Anhangs bereits für $l_0 = 0$ anwenden und dort schließlich sin Δ_0 gegen 1 vernachlässigen; dann wird aus (25)[1])

$$\lim_{E=\infty} |f| = \left|\frac{1}{2}\, a_0\right| = \frac{1}{2}\,\frac{n}{1}; \quad \lim_{E=\infty} |F(\pi)|^2 = \frac{1}{E}\,\frac{n^2}{4} = \frac{Z^2}{4E^2} = F^2_{\text{Born}}(\pi). \quad (28)$$

Zuletzt wurde noch $\mathfrak{F} = 0$ für $E = \infty$ benutzt. (28) besagt nichts anderes, als daß die exakte Streuformel für genügend große Energien in die Bornsche übergeht.

Um die Art dieses Grenzübergangs zu verfolgen, werteten wir (25) für einige hohe Energien aus. Das Ergebnis, das in Fig. 6 dargestellt ist,

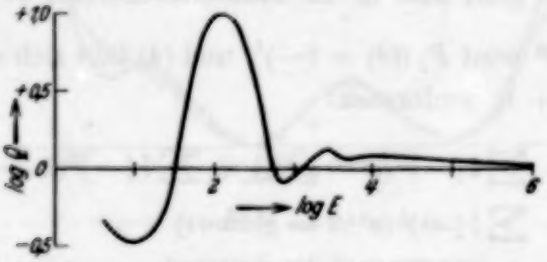


Fig. 6. $\log Q = \log\left(|F|^2 : F^2_{\text{Born}}\right)$ als Funktion von $\log E$ für Rückwärtsstreuung an Hg.

zeigt sehr hübsch, wie für kleine Energien $Q = |F|^2 : F^2_{\text{Born}}$ große Schwankungen um 1 herum ausführt, um sich schließlich diesem Wert von oben zu nähern [der in (28) vernachlässigte Imaginärteil von (4, 5) macht $|F| \geqq F_{\text{Born}}$].

Als zweiten speziellen Fall behandeln wir die Vorwärtsstreuung, und zwar bei den Energien (30 bis 50 kV), die von Mark und Wierl[2]) angewandt wurden zur Bestimmung des Atomformfaktors $\mathfrak{F}$ [vgl. (24)]. Uns interessiert wieder die Abweichung der für hohe Energien gültigen Bornschen Formel von der exakten (4). Bei den kleinsten Winkeln ($\Theta \ll 1$) können wir $J_0(\lambda\Theta)$ statt $P_l(\Theta)$ für alle l schreiben, wo J_0 die Besselfunktion vom Index Null ist. Für große l ist dies bekanntlich die asymptotische Darstellung der Kugelfunktionen; für kleine l dagegen ist der Fehler klein

[1]) Es hat den Anschein, als ob hier die Reihe $1 - 1 + 1 - 1 \pm \cdots$ summiert würde. Tatsächlich ist aber γ, das wir 1 setzten, stets etwas, wenn auch nur wenig kleiner als 1; außerdem tritt in (26) bei sehr großen l noch der konvergenzerzeugende Faktor φ_0 hinzu, den wir ebenfalls für die ersten l gleich 1 gesetzt haben (siehe Anhang 4).

[2]) H. Mark u. R. Wierl, ZS. f. Phys. **60**, 471, 1930.

von der Ordnung Θ^2, wie man aus der Reihenentwicklung von P_l und J_0 sofort sieht[1]).

Wir zeigen zuerst, unabhängig von dem allgemeinen Beweis, wie die exakte Formel für kleine Winkel in die von Born übergeht und setzen also bei hohen Energien unter Benutzung von (14):

$$P_l(\Theta) = J_0(\lambda\Theta); \quad e^{2i\delta_l} - 1 = 2i\delta_l = 2i\int_{\lambda/\sqrt{E}}^{\infty} \frac{V(r)\,dr}{\sqrt{E-\lambda^2/r^2}};$$

$$F(\Theta) = \frac{1}{2i\sqrt{E}} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\, P_l(\Theta)\,(e^{2i\delta_l} - 1)$$

$$= \frac{2}{\sqrt{E}} \sum_{\lambda=1/2}^{\infty} \lambda\, J_0(\lambda\Theta) \int_{\lambda/\sqrt{E}}^{\infty} \frac{V(r)\,dr}{\sqrt{E-\lambda^2/r^2}}.$$

Hier ersetzen wir die Summation über λ durch eine Integration und vertauschen die Integrationsreihenfolge

$$\left.\begin{aligned} F(\Theta) &= \frac{2}{\sqrt{E}} \int_0^{\infty} d\lambda \cdot \lambda\, J_0(\lambda\Theta) \int_{\lambda/\sqrt{E}}^{\infty} \frac{V(r)\,dr}{\sqrt{E-\lambda^2/r^2}} \\ &= \frac{2}{\sqrt{E}} \int_0^{\infty} V(r)\,dr \int_0^{r\sqrt{E}} \frac{\lambda\, J_0(\lambda\Theta)\,d\lambda}{\sqrt{E-\lambda^2/r^2}} \\ &= \int_0^{\infty} \frac{2}{a} r^2 V(r)\,dr \int_0^{a} \frac{J_0(\lambda x)\, x\, dx}{\sqrt{a^2-x^2}} \end{aligned}\right\} \quad (29)$$

mit

$$x = \lambda; \quad a = r\sqrt{E}.$$

Die Bornsche Streuamplitude benutzen wir in der Form[2])

$$F_{\text{Born}}(\Theta) = \int_0^{\infty} 2V(r)\, \frac{\sin \mu r}{\mu r}\, r^2\, dr; \quad \mu = 2\sqrt{E}\sin\Theta/2.$$

Das gibt für kleine Θ

$$F_{\text{Born}}(\Theta) = \int_0^{\infty} 2V(r)\, \frac{\sin\Theta a}{\Theta a}\, r^2\, dr \quad \text{mit} \quad a = r\sqrt{E}. \quad (30)$$

[1]) E. W. Hobson, Theory of spherical and ellipsoidal Harmonics, Cambridge 1931; Gleichung (18) des Kap. II.

[2]) N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London **127**, 658, 1930; Gleichung (5).

Man sieht, daß (29) und (30) ineinander übergehen, sobald die Integranden gleich sind, sobald also

$$\frac{\sin \Theta a}{\Theta a} = \frac{1}{a} \int_0^a \frac{J_0(\Theta x)\, x\, \mathrm{d}x}{\sqrt{a^2 - x^2}}.$$

Setzen wir schließlich für die linke Seite die bekannte Darstellung durch die Besselfunktion vom Index $^1/_2$ ein, so behauptet die vorige Gleichung

$$J_{1/2}(\Theta a) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sqrt{\frac{\Theta}{a}} \int_0^a \frac{J_0(\Theta x)\, x\, \mathrm{d}x}{\sqrt{a^2 - x^2}}.$$

Das ist aber eine Relation zwischen Besselfunktionen, die sich leicht durch Potenzreihenentwicklung verifizieren läßt und die zuerst von Sonine[1]) aufgestellt wurde.

Tabelle 2 bringt den Vergleich der exakten Streuformel mit der Bornschen für kleine Winkel. Die numerischen Rechnungen kann man vereinfachen, indem man in (4) F_{Born} einmal in der Form

$$\frac{1}{\sqrt{E}} \sum (2l + 1)\, P_l(\Theta) \cdot \delta_l$$

subtrahiert, wodurch eine wesentlich bessere Konvergenz des Realteils erzielt wird, und dieselbe Größe andererseits in der leicht zu berechnenden Form (24) addiert[2]). Man sieht, daß die Bornsche Streuung im ganzen etwas zu groß ist; dafür fällt sie rascher ab als die exakte.

Tabelle 2. Vorwärtsstreuung.

Θ (im Bogenmaß) $=$ 0		0,01	0,02	0,05	0,10
Ag: $E = 3150$ (42,5 kV)	$\lvert F\rvert^2 = 2150$	359	148	22	—
	$F^2_{\text{Born}} = 2300$	418	180	29	—
Hg: $E = 2500$ (34 kV)	$\lvert F\rvert^2 = 2620$	—	238	25	6
	$F^2_{\text{Born}} = 3250$	—	385	74	14

Die Übereinstimmung ist im Falle des leichteren Ag und der größeren Energie 3150 gut; aber für Hg ($Z = 80$), das wir statt des von Mark und Wierl benutzten Au ($Z = 79$) wählten, kann die exakte Streuformel noch nicht durch die Bornsche ersetzt werden.

---

[1]) N. Sonine, Math. Ann. **16**, 1, 1880; erste Formel der Nr. 34 auf S. 36 für $m = 0$, $n = {}^1/_2$, $q = \Theta$.

[2]) Nach Beendigung unserer Rechnungen finden wir dieselbe Methode bei H. S. W. Massey u. C. B. O. Mohr, Proc. Roy. Soc. London (A) **139**, 187, 1933; Gleichung (41).

Einen allgemeinen Überblick liefert Fig. 7, die zunächst die Streuung an Hg bei mittleren Energien ($E = 60$ und 150, vgl. auch Fig. 4) im Vergleich mit der nach Born zeigt und schließlich noch die Streuung an Ag bei $E = 3150$ wiedergibt. Hier ist bereits Angleichung der exakten Streu-

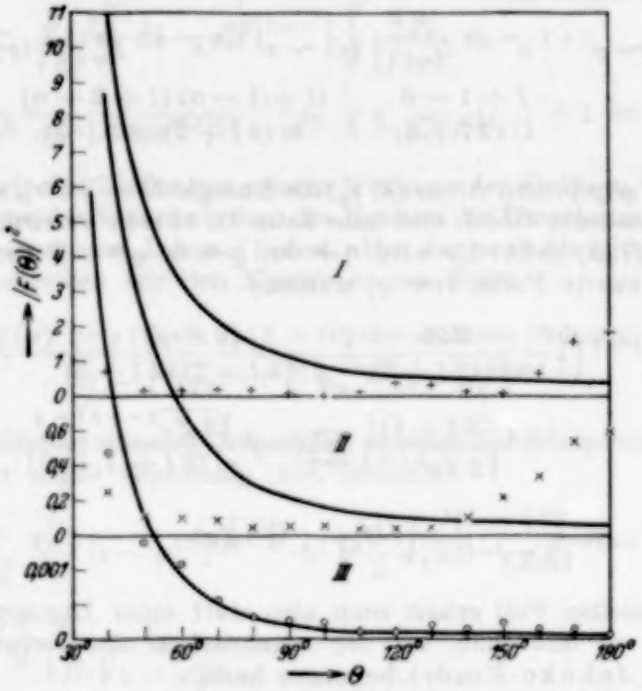


Fig. 7. Vergleich der Bornschen Streuformel (24) mit der exakten (4); Fermipotential.
——— nach Born.
I. Streuung an Hg; $E = 60$; +++ exakt,
II. „ „ Hg; $E = 150$; ××× „
III. „ „ Ag; $E = 3150$; ○○○ „

intensität an die Bornsche Formel erfolgt. Man beachte, daß die Bornsche Streuung bei größeren Geschwindigkeiten immer steiler verläuft, da dann die abschirmende Wirkung von $\mathfrak{F}$ nur noch bei kleinsten Winkeln in Erscheinung tritt.

Anhang.

1. Zu § 3. Beziehung zwischen Laguerrefunktionen und Besselfunktionen.

Setzt man $V = Z\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0}\right)$ in die Gleichung (3) ein, so erhält man

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\,r^2} + \left(E - \frac{2\,Z}{r_0}\right) + \frac{2\,Z}{r} - \frac{l\,(l+1)}{r^2}\right] \psi_l = 0. \qquad (1,1)$$

Nach Allis und Morse läßt sich (1,1) zweckmäßig transformieren in

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\,\varrho^2} + \frac{\sigma}{\varrho} - \frac{1}{4} - \frac{l\,(l+1)}{\varrho^2}\right] \psi_l = 0, \qquad (1,2)$$

mit

$$\sigma = \frac{Z}{\sqrt{\frac{2Z}{r_0} - E}}; \quad \varrho = 2r\sqrt{\frac{2Z}{r_0} - E}. \tag{1, 3}$$

Die Lösung ψ_l lautet dann

$$\left.\begin{aligned} \psi_l &\sim \varrho^{l+1} e^{-\varrho/2} L_{\sigma+l}^{2l+1}(\varrho) \sim r^{l+1} e^{-\varrho/2} L_{\sigma+l}^{2l+1}(\varrho), \\ L_{\sigma+l}^{2l+1}(\varrho) &= 1 + \frac{l+1-\sigma}{1!\,(2l+2)}\varrho + \frac{(l+1-\sigma)(l+2-\sigma)}{2!\,(2l+2)(2l+3)}\varrho^2 + \cdots \end{aligned}\right\} \tag{1, 4}$$

Wählen wir bei gegebenem Atom (Z, r_0) die Energie $E = 2Z/r_0$, so verschwindet in (1, 1) das konstante Glied, und man kann (1, 4) sehr vereinfachen, wie man mit Hilfe von (1, 3) sieht: Es wird $\sigma \to \infty$, $\varrho \to 0$, $\varrho\sigma = 2Zr$; daher kommt (wenn wir die zweite Form von ψ_l wählen)

$$\begin{aligned} \psi_l &\to r^{l+1}\left(1 - \frac{2Zr}{1!\,(2l+2)} + \frac{(2Zr)^2}{2!\,(2l+2)(2l+3)} - + \cdots\right) \\ &= r^{l+1}\frac{(2l+1)!}{\sqrt{2Zr}^{2l+1}} \sum (-)^\nu \frac{\sqrt{2Zr}^{2\nu+2l+1}}{\nu!\,(2l+1+\nu)!} \\ &= \frac{(2l+1)!}{(2Z)^{l+\frac{1}{2}}} \cdot \sqrt{r}\, J_{2l+1}(\sqrt{8Zr}). \end{aligned}$$

Für diesen speziellen Fall erhält man also statt einer Laguerrefunktion eine Besselfunktion, so daß man bei der numerischen Auswertung vorhandene Tabellen (z. B. Jahnke-Emde) benutzen kann.

2. *Zu § 3. Asymptotische Formel für δ_l im Fermifeld.*

In Gleichung (14) setzen wir (11) ein und erhalten

$$\delta_l = Z\int_{R_0}^{\infty} \frac{\varphi(r/\mu)\,\mathrm{d}r}{r\sqrt{E - \lambda^2/r^2}}$$

oder mit

$$x = \frac{r}{\mu}; \qquad x_0 = \frac{R_0}{\mu} = \frac{\lambda}{\mu\sqrt{E}};$$

$$\delta_l = \frac{Z}{\sqrt{E}}\int_{x_0}^{\infty} \frac{\varphi(x)\,\mathrm{d}x}{\sqrt{x^2 - x_0^2}}. \tag{2, 1}$$

Nun benutzen wir Sommerfelds Darstellung von φ

$$\varphi = \left[1 - \left(\frac{x}{12^{2/3}}\right)^\sigma\right]^{-3/\sigma} \quad \text{mit} \quad \sigma = 0{,}772 \tag{2, 2}$$

und ersetzen in (2, 1) überall x durch φ mittels der Umkehrung von (2, 2)

$$x = 12^{2/3}\,[\varphi^{-\sigma/3} - 1]^{1/\sigma} = 12^{2/3}\,\varphi^{-1/3}\,[1 - \varphi^{\sigma/3}]^{1/\sigma}. \tag{2, 3}$$

So erhalten wir

$$\left.\begin{aligned}\delta_l &= \frac{Z}{\sqrt{E}}\,\frac{\varphi_0^{1/3}}{3}\int_0^{\varphi_0}\frac{[1-\varphi^{v/3}]^{1/v-1}}{\sqrt{f(\varphi)}}\,\mathrm{d}\varphi\,;\quad \varphi_0=\varphi(x_0)\,;\\ &\approx \frac{Z}{\sqrt{E}}\,\frac{\varphi_0^{1/3}}{3}\,[1-\varphi_0^{v/3}]^{1/v-1}\int_0^{\varphi_0}\frac{\mathrm{d}\varphi}{\sqrt{f(\varphi)}}\end{aligned}\right\}\quad(2,4)$$

mit

$$f(\varphi)=\varphi_0^{2/3}\,[1-\varphi^{v/3}]^{2/v}-\varphi^{2/3}\,[1-\varphi_0^{v/3}]^{2/v}.$$

Zuletzt haben wir den Zähler mit seinem Werte an der Stelle φ_0 vor das Integral gezogen, da wegen des Verschwindens des Nenners die Umgebung von φ_0 offenbar den größten Beitrag zum Integral liefert. Um das noch übrigbleibende Integral auszuwerten, schreiben wir den Nenner in der Form

$$\left.\begin{aligned}f(\varphi)&=c\,(\varphi_0-\varphi)\,[1+\text{Glieder höherer Ordnung}]\\ c&=-f'(\varphi_0)=\tfrac{2}{3}\,\varphi_0^{-1/3}\,[1-\varphi_0^{v/3}]^{2/v-1},\end{aligned}\right\}\quad(2,5)$$

wobei wir die Glieder höherer Ordnung in unserer Näherung streichen; (2, 5) in (2, 4) eingesetzt ergibt Gleichung (15), nämlich

$$\left.\begin{aligned}\delta_l &= \frac{Z}{\sqrt{E}}\,\frac{\varphi_0^{1/3}}{3}\,[1-\varphi_0^{v/3}]^{1/v-1}\cdot 2\sqrt{\frac{3}{2}}\,\varphi_0^{1/6}[1-\varphi_0^{v/3}]^{-1/v+1/2}\varphi_0^{1/2}\\ &= \sqrt{\frac{2}{3}}\,\frac{Z}{\sqrt{E}}\,\frac{\varphi_0}{\sqrt{1-\varphi_0^{v/3}}}.\end{aligned}\right\}\quad(2,6)$$

3. *Zu § 5. Berechnung der Streufunktion $F(\Theta)$.*

Bei Benutzung der numerischen Werte der δ_l zeigt sich, daß die Reihe für die Streuamplitude sehr schlecht konvergiert; daß sie überhaupt konvergiert, entnimmt man sofort aus (16). Aber anfangs nehmen die Glieder so langsam ab, daß es nicht möglich ist, die Reihe abzubrechen, ohne den Rest in Rechnung zu ziehen. Dazu schreiben wir zunächst unter Benutzung der asymptotischen Darstellung der Kugelfunktionen[1])

$$P_l(\cos\Theta)=\sqrt{\frac{2}{\lambda\pi\sin\Theta}}\cos\left(\lambda\Theta-\frac{\pi}{4}\right)\quad\text{für}\quad l\geqq l_0\qquad(3,1)$$

die „letzten" Glieder von $F(\Theta)$ in der Form

$$\left.\begin{aligned}&\frac{1}{\sqrt{E}}\sum_{l_0}^{\infty}\lambda\sqrt{\frac{2}{\lambda\pi\sin\Theta}}\cos\left(\lambda\Theta-\frac{\pi}{4}\right)[\sin 2\delta_l+i\,(1-\cos 2\delta_l)]\\ &\qquad=\sqrt{\frac{2}{E\pi\sin\Theta}}\sum_{\lambda_0}^{\infty}\varphi(\lambda)\cos\left(\lambda\Theta-\frac{\pi}{4}\right)\end{aligned}\right\}\quad(3,2)$$

mit

$$\varphi(\lambda)=\sqrt{\lambda}\,[\sin 2\delta_{(\lambda)}+i\,(1-\cos 2\delta_{(\lambda)})];\quad \delta_{(\lambda)}=\delta_l.$$

[1]) Jahnke-Emde, Funktionentafeln, S. 81.

Sodann versuchen wir die Summation durch eine Integration zu ersetzen, indem wir zwei Funktionen f und g bestimmen, so daß

$$\varphi(\lambda)\cos\left(\lambda\Theta-\frac{\pi}{4}\right)=\int_{\lambda-1/2}^{\lambda+1/2}\left[f(\xi)\cos\left(\Theta\xi-\frac{\pi}{4}\right)+g(\xi)\sin\left(\Theta\xi-\frac{\pi}{4}\right)\right]\mathrm{d}\xi. \quad (3,3)$$

Wenn wir f und g in eine Taylorreihe um $\xi=\lambda$ entwickeln, wird es in nullter Näherung genügen, bei f nur das erste (konstante) Glied zu nehmen und g zu vernachlässigen, in der nächsten Näherung wird man bei f zwei und bei g ein Glied berücksichtigen usf. Für unsere Zwecke ist die erste Näherung ausreichend, und wir haben nach Zerlegung der sin-Funktionen

$$\varphi(\lambda)\cos\left(\lambda\Theta-\frac{\pi}{4}\right)=f(\lambda)\int\cos(\xi-\lambda)\,\Theta\,\mathrm{d}\xi\cdot\cos\left(\lambda\Theta-\frac{\pi}{4}\right)$$

$$-\left[f'(\lambda)\int(\xi-\lambda)\sin(\xi-\lambda)\,\Theta\,\mathrm{d}\xi-g(\lambda)\int\cos(\xi-\lambda)\,\Theta\,\mathrm{d}\xi\right]\sin\left(\lambda\Theta-\frac{\pi}{4}\right).$$

Hier kann man die vorkommenden Integrale auswerten und erhält durch Koeffizientenvergleich

$$f(\lambda)=\varphi(\lambda)\frac{\Theta/2}{\sin\Theta/2};\qquad g(\lambda)=\frac{1}{\Theta}f'(\lambda)\left(1-\frac{\Theta/2}{\operatorname{tg}\Theta/2}\right). \quad (3,4)$$

Die Berechnung von $F(\Theta)$ geschieht nun in der Weise, daß die ersten Glieder $l<l_0$, für die (3, 1) noch nicht gilt und die auch besonders große Bedeutung für die Streuung haben, für sich summiert werden; der Rest wird dann mit der eben erwähnten Integration behandelt. Es wird also

$$F(\Theta)=\frac{1}{2\sqrt{E}}\sum_{0}^{l_0-1}\cdots$$

$$+\sqrt{\frac{2}{E\pi\sin\Theta}}\int_{l_0}^{\infty}\left[f(\xi)\cos\left(\xi\Theta-\frac{\pi}{4}\right)+g(\xi)\sin\left(\xi\Theta-\frac{\pi}{4}\right)\right]\mathrm{d}\xi. \quad (3,5)$$

Um das Integral einfach auswerten zu können, zerlegen wir es in zwei Teile

$$\int_{l_0}^{\infty}=\int_{l_0}^{L}+\int_{L}^{\infty}$$

und wählen L so, daß

$$L\Theta-\frac{\pi}{4}=n\pi, \quad (3,6)$$

$n=$ ganze Zahl, $L\geqq l_0$ ist. Dann erreicht nämlich, wie man aus der zweiten Zeile von (3, 7) sieht, der Integrand ein Extremum, da $f(\lambda)$ mit λ langsam veränderlich ist, und der Rest $\int_{L}^{\infty}$ wird sehr klein. Schließlich wählen wir l_0 gleich derjenigen ganzen Zahl, welche L am nächsten liegt. Nach partieller

Integration unter Berücksichtigung von (3, 4) kann man das erste Integral darstellen

$$\left.\begin{aligned}&\int_{l_0}^{L} f(\xi)\cos\left(\xi\Theta-\frac{\pi}{4}\right)\mathrm{d}\xi+\int_{l_0}^{L} g(\xi)\sin\left(\xi\Theta-\frac{\pi}{4}\right)\mathrm{d}\xi\\ &=\frac{\Theta/2}{\operatorname{tg}\Theta/2}\int f(\xi)\cos\left(\xi\Theta-\frac{\pi}{4}\right)\mathrm{d}\xi-\frac{1}{\Theta}\left(1-\frac{\Theta/2}{\operatorname{tg}\Theta/2}\right)f(l_0)\sin\left(l_0\Theta-\frac{\pi}{4}\right)\\ &\approx\frac{\Theta/2}{\operatorname{tg}\Theta/2}f\left(\frac{l_0+L}{2}\right)\frac{(-)^n\sin(L-l_0)\Theta}{\Theta}\\ &+\frac{1}{\Theta}\left(1-\frac{\Theta/2}{\operatorname{tg}\Theta/2}\right)f(l_0)(-)^n\sin(L-l_0)\Theta\approx(-)^n f(l_0)\frac{\sin(L-l_0)\Theta}{\Theta}.\end{aligned}\right\}\quad(3,7)$$

Das zweite Integral, in dem wir ebenfalls f durch g ausdrücken, wird dann durch fortgesetzte partielle Integration

$$\int_{L}^{\infty}[f\cos+g\sin]\,\mathrm{d}\xi=\frac{\Theta/2}{\operatorname{tg}\Theta/2}\int f\cos\mathrm{d}\xi$$

$$=\frac{\Theta/2}{\operatorname{tg}\Theta/2}\left[\frac{f}{\Theta}\sin+\frac{f'}{\Theta^2}\cos-\frac{f''}{\Theta^3}\sin-\cdots\right]_{\xi=L}^{\xi=\infty}$$

oder, bei Berücksichtigung von $\sin\left(L\Theta-\frac{\pi}{4}\right)=0$, $\cos\left(L\Theta-\frac{\pi}{4}\right)=(-)^n$, $f=f'=\cdots=0$ für $\xi=\infty$,

$$\int_{L}^{\infty}(f\cos+g\sin)\,\mathrm{d}\xi=(-)^{n+1}\frac{\Theta/2}{\operatorname{tg}\Theta/2}\,\frac{1}{\Theta^2}\left[f'(L)-\frac{f'''(L)}{\Theta^2}+-\cdots\right]$$

$$\approx(-)^{n+1}\frac{\Theta/2}{\operatorname{tg}\Theta/2}\,\frac{f'(L)}{\Theta^2}.\qquad(3,8)$$

Wegen der Kleinheit dieses Restintegrals genügt es, das erste Glied mitzunehmen. Zur Berechnung von $F(\Theta)$ hat man nur (3, 7 und 8) in (3, 5) unter Benutzung von (3, 4 und 6) einzusetzen.

4. *Zu § 6. Zur Rückwärtsstreuung.*

Die Differenz $\delta_l-\delta_{l-1}$ kann man bei hohen Energien durch

$$\frac{\mathrm{d}\,\delta_{l-1/2}}{\mathrm{d}\,l}=\delta'_{l-1/2}$$

ersetzen; unter Benutzung von (9) erhalten wir

$$\delta'_{l-1/2}=-\int_{R}^{\infty}\frac{l\,\mathrm{d}\,r}{\sqrt{E+2\,V-l^2/r^2}}+\int_{R_0}^{\infty}\frac{l\,\mathrm{d}\,r}{\sqrt{E-l^2/r^2}}.\qquad(4,1)$$

Während aber, wie schon in § 2 erwähnt wurde, δ_l für den Fall eines reinen Coulombfeldes nicht konvergiert, existiert δ'_l im Coulombfeld; Auswertung von (4, 1) ergibt Gleichung (26) des Textes. Bei nicht allzu hohen Energien (etwa $E<6400=Z^2$ bei Hg) muß man aber den Unterschied der δ'_l im Fermifeld V und im Coulombfeld C berücksichtigen. Dazu entwickeln wir nach $V-C$

und erhalten, wenn wir jetzt $C = Z\,\varphi_0/r$ setzen — dann muß natürlich auch $Z\,\varphi_0$ an die Stelle von Z in (26) treten —

$$\delta'_{l-1/2}(V) - \delta'_{l-1/2}(C) = Z\,l \int_{R_0}^{\infty} \frac{\varphi - \varphi_0}{\sqrt{E + 2\,V - l^2/r^2}^3}\,\mathrm{d}\,r. \tag{4,2}$$

Dies Integral muß graphisch ausgewertet werden. Man entnimmt ihm, da δ'_l negativ ist, daß die δ_l-Differenzen im Fermifeld absolut größer sind als die im Coulombfeld; denn im Integrationsintervall ist $\varphi < \varphi_0$.

Wir haben noch eine Abschätzung der Restglieder von (25) zu geben, nämlich der Summe

$$\sum_{l_0}^{\infty} a_l; \qquad a_l = l\,(-)^l \sin(\delta_l - \delta_{l-1})\,e^{i(\delta_l + \delta_{l-1})}. \tag{4,3}$$

Dabei setzen wir

$$\delta_{l-2} - \delta_l = \Delta,$$
$$l \sin(\delta_l - \delta_{l-1}) = \gamma\,(l-1)\sin(\delta_{l-1} - \delta_{l-2})$$

mit konstantem γ und Δ, was bei hohen Energien schon für kleine l ziemlich gut erfüllt ist. Dann können wir (4, 3) summieren und bekommen, wenn wir für λ und Δ die Werte λ_0 und Δ_0 für $l = l_0$ einsetzen:

$$\sum_{l_0}^{\infty} a_l = a_{l_0}\,\frac{1 + \gamma_0 \cos\Delta_0 + i\,\gamma_0 \sin\Delta_0}{1 + \gamma_0^2 + 2\,\gamma_0 \cos\Delta_0}. \tag{4,4}$$

Nun ist aber $\lambda \lesssim 1$, so daß wir setzen können

$$\sum_{l_0}^{\infty} a_l = \frac{1}{2}\,a_{l_0}\left(1 + i\,\frac{\sin\Delta_0}{1 + \cos\Delta_0}\right). \tag{4,5}$$

Bei mittleren Energien ($E = 2500$) muß man $l_0 \approx 6$ nehmen, mit wachsendem E kann es immer kleiner gewählt werden.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. A. Sommerfeld, danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit, ihm und besonders Herrn Dr. H. Bethe für wertvolle Ratschläge bei ihrer Durchführung. Die *Studienstiftung des Deutschen Volkes* ermöglichte mir das Studium.

München, Institut für theoretische Physik, im März 1933.

Bedingungen für das Auftreten des Ramsauereffektes[1]).

Von **Wilhelm Voss** in München.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 24. März 1933.)

Ein Elektron kleiner Energie kann sich nach der klassischen Mechanik im Felde eines Atoms sowohl weit außerhalb des Atoms bewegen wie in dessen Innern, sofern nur sein Drehimpuls genügend klein ist. Innere und äußere Bahn sind durch einen Potentialwall voneinander getrennt. Bei höherer Energie verschwindet der Wall, ein von außen kommendes Elektron kann dann tief ins Innere des Atoms eindringen. Die Möglichkeit innerer und äußerer Bahnen erweist sich nun als ausschlaggebend für den Ramsauereffekt (R. E.). Bei *kleiner* Energie kann ein von außen kommendes Elektron auch wellenmechanisch nicht ins Atominnere eindringen, wird daher vom Atom wenig beeinflußt und wenig gestreut. Bei *größerer* Energie durchdringt es den Potentialwall und erfährt daher plötzlich eine sehr starke Streuung. Diese Anschauung wird in § 3 qualitativ bewiesen, in § 4 an einem einfachen Beispiel erläutert und in § 5 bis 7 allgemein quantitativ behandelt. Dabei ergibt sich eine wichtige Ergänzung zum Verfahren von Wentzel-Kramers-Brillouin (W. K. B.), welche Probleme mit zwei dicht benachbarten Umkehrpunkten einem korrigierten W. K. B. zugänglich macht. In § 8 wird die Abhängigkeit des R. E. vom periodischen System diskutiert und gezeigt, warum Alkalien (und allgemein große Atome) keinen R. E. besitzen. — *Zusatz.* Es wird gezeigt, wie man aus Beobachtungen der Winkelverteilung langsamer Streuelektronen auf die Streuparameter δ_l schließen kann (δ_l-Analyse). Die Methode wird auf Krypton angewandt.

§ 1. *Problemstellung.*

Der von Ramsauer[2]) entdeckte Effekt (R. E.) der Abnahme des Wirkungsquerschnitts (W. Q.) von Atomen gegenüber langsamen Elektronen von etwa 15 Volt Geschwindigkeit an abwärts ist klassisch nicht verständlich. Der Effekt wurde mit Erfolg von Holtsmark[3]) und mehr summarisch für eine ganze Reihe idealisierter Streuatome von Allis und Morse[4]) nach der Wellenmechanik behandelt. Aus beiden Arbeiten läßt sich aber kein allgemeiner Einblick in das Zustandekommen des R. E. gewinnen[5]). Man sieht z. B. nicht, ob das Auftreten des R. E. an eine be-

[1]) Gekürzte Münchener Dissertation.

[2]) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. **64**, 513, 1921; **66**, 646, 1921.

[3]) H. Faxén u. J. Holtsmark, ZS. f. Phys. **45**, 307, 1928; J. Holtsmark, ebenda **48**, 231, 1928; **52**, 485, 1929; **55**, 437, 1929; **66**, 49, 1930.

[4]) W. P. Allis u. P. M. Morse, ZS. f. Phys. **70**, 567, 1931.

[5]) Z. B. berechnen Allis und Morse die radialen Eigenfunktionen ψ_l durch Potenzreihe um $r = 0$ und müssen schon bei mittelschweren Atomen etwa bis zur 20. Potenz von r rechnen, um ψ_l und ψ_l' am Rande des Atoms zu finden. Für schwere Atome ergibt sich kaum zu bewältigende Rechenarbeit.

stimmte Form des Atompotentials gebunden ist, oder ob es sich um eine allgemeine wellenmechanische Erscheinung handelt. Letzteres wird nahegelegt durch die Erwägung, daß optisch und akustisch die Streuintensität verschwindet, wenn die Wellenlänge groß gegen das Beugungsobjekt wird; diese Bedingung ist in der Tat für die Wellenlänge der Elektronen mit wenigen Volt Geschwindigkeit erfüllt. Es ist das Ziel dieser Arbeit, zu zeigen, daß die vermutete Parallelität zwischen R. E. und Optik in einem gewissen Sinn zu Recht besteht[1]).

Unser Ziel ist also nicht Verbesserung der sehr guten numerischen Erfolge früherer Arbeiten über diesen Gegenstand, sondern vielmehr, eine Vorstellung über das Zustandekommen des R. E. zu entwickeln. Dies wird erleichtert durch den erheblichen methodischen Fortschritt, der dadurch erreicht wurde, daß wir auf Vorschlag von H. Bethe die Wentzel-Kramers-Brillouinsche Methode (W. K. B.) zur Berechnung der Eigenfunktion des einfallenden und gestreuten Elektrons benutzen. Das hat zwei Vorteile. Erstens ist die Methode sehr handlich. Sie gestattet eine ausreichend genaue Integration der Wellengleichung für beliebige Potentialfelder. Im Gegensatz dazu mußte man früher entweder eine mühsame numerische Integration der Wellengleichung vornehmen (Holtsmark), oder man war auf Atompotentiale angewiesen, die eine analytische Berechnung der Eigenfunktionen zuließen (Allis und Morse) und die dann meistens eine schlechte Annäherung an das wirkliche Potential darstellten. Zweitens kommt dem W. K. B. eine hohe Anschaulichkeit zu, welche ganz im Sinne unserer Zielsetzung liegt.

§ 2. Idealisierende Annahmen. Die Streuformel.

Wir nehmen an, das Atom (Streuer) habe ein nur vom Kernabstand r abhängiges Potentialfeld. Diese Annahme ist für Alkalien und Edelgase, für die besonders viele Messungen vorliegen, exakt, für andere Atome angenähert erfüllt. Wir berücksichtigen die Atomelektronen nur summarisch dadurch, daß wir ihre abschirmende Wirkung auf das Coulombfeld des Kernes beachten, welche bewirkt, daß das Potential wesentlich stärker als bei einem Ion abfällt. Wir verzichten damit auf die Berücksichtigung des Elektronenaustausches, den wir im Einklang mit Arbeiten von Feenberg[2]) für den R. E. im Prinzip nicht als maßgebend ansehen (wenn auch

[1]) Die Analogie zur Optik ist durchführbar trotz der von L. Mensing (ZS. f. Phys. **45**, 603, 1928) betonten Schwierigkeit, daß der Brechungsindex für Elektronenwellen bei großer Wellenlänge unendlich wird (vgl. § 3 Schluß).

[2]) E. Feenberg, Phys. Rev. **40**, 40, 1932; **42**, 17, 1932.

anzunehmen ist, daß er in Feinheiten der Winkelverteilung der Streuelektronen zum Ausdruck kommt). Ferner dürfen wir uns auf elastische Streuung beschränken, da die für den R. E. wesentlichen Energien unterhalb des Anregungspotentials liegen: Dies beträgt z. B. 9,9 Volt bei Kr, 11,5 Volt bei Ar und liegt also etwa am Ort des Ramsauermaximums, während die Minima der W. Q. bei diesen Edelgasen noch unterhalb 1 Volt liegen. Schließlich ist zu bemerken, daß die Polarisation des Atoms durch das einfallende Elektron nur durch Abänderung des Potentialfeldes, nicht etwa nach der genauen Methode von Feenberg (l. c.; dort „remainder term") berücksichtigt werden kann.

Nach diesen zahlreichen, auch bereits von Holtsmark vorgenommenen Vernachlässigungen verbleibt folgendes lösbare mathematische Problem. Gegeben ein nur radial abhängiges, starres Potentialfeld $V(r)$, welches wegen der Abschirmung für $r \to \infty$ von höherer als der ersten Ordnung verschwindet; gegeben ein Elektron der Wellenzahl k (ebene Welle). Es ist die den Schrödingerschen Bedingungen für ψ genügende Funktion $\psi^{(1)}$ zu suchen, welche den beiden folgenden Bedingungen genügt:

1. $$\Delta \psi^{(1)} + (k^2 + 2V)\,\psi^{(1)} = 0. \tag{2,1}$$

2. Für große r
$$\psi^{(1)} \sim e^{ikz} + \frac{e^{ikr}}{r} F(z/r). \tag{2,2}$$

Dabei ist k^2 = Energie des einfallenden Elektrons in „Rydberg", $2V$ = Atompotential[1]) in derselben Einheit, Längeneinheit = Wasserstoffradius, positive z-Achse = Bewegungsrichtung des einfallenden Elektrons, entsprechend dem Ansatz (2, 2). Die Greensche Funktion des Problems (2, 1) mit $V = 0$ (ungestört) ist bekanntlich
$$\frac{e^{ik|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|};$$
unser $\psi^{(1)}$ genügt daher der Integralgleichung[2])
$$\psi^{(1)}(x\,y\,z) = e^{ikz} + \frac{1}{4\pi}\iiint \frac{e^{ik|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|} 2V(r')\,\psi^{(1)}(x'\,y'\,z')\,\mathrm{d}x'\,\mathrm{d}y'\,\mathrm{d}z', \tag{2,3}$$
welche das Erfülltsein der Randbedingung (2, 2) in Evidenz setzt, denn für große r ist
$$\frac{e^{ik|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|} = \frac{e^{ikr}}{r} e^{-ikr'\cos\overline{\mathfrak{r}\mathfrak{r}'}},$$

[1]) Indem wir in (2, 1) nicht wie üblich $k^2 - 2V$ geschrieben haben, ist unser $V > 0$.

[2]) Vgl. N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London (A) **127**, 658, 1930.

und es hängt der Wert von

$$\frac{1}{4\pi}\iiint e^{-ikr'\cos\overline{\mathfrak{r}\mathfrak{r}'}}\cdot 2V(\mathfrak{r}')\cdot\psi^{(1)}(x'\,y'\,z')\,\mathrm{d}x'\,\mathrm{d}y'\,\mathrm{d}z'$$

offensichtlich nicht mehr von r und auch nicht vom Azimut um die z-Achse ab, ist also eine Funktion $F(z/r)$.

Da die Lösung der Differentialgleichung (2, 1) offenbar in Kugelkoordinaten separierbar ist, liegt es nahe, zur Berechnung des Faktors $F(z/r) = F(\cos\vartheta)$[1]) das Integral für große r nach Kugelfunktionen zu entwickeln. Wir setzen demgemäß

$$r\,\psi^{(1)} = \sum_l \psi_l^{(1)} P_l(\cos\vartheta)$$

und

$$kr'\,e^{-ikr'\cos\overline{\mathfrak{r}\mathfrak{r}'}} = \sum_{l'}(-i)^{l'}(2l'+1)\sqrt{\frac{\pi kr'}{2}}\,J_{l'+1/2}(kr')\,P_{l'}(\cos\overline{\mathfrak{r}\mathfrak{r}'})$$

$$= \sum_{l'}(-i)^{l'}(2l'+1)\sqrt{\frac{\pi kr'}{2}}\,J_{l'+1/2}(kr')\Big[P_{l'}(\cos\vartheta)\,P_{l'}(\cos\vartheta')$$

$$+ 2\sum_{m=1}^{l'}\frac{(l'-m)!}{(l'+m)!}P_{l'}^m(\cos\vartheta)\,P_{l'}^m(\cos\vartheta')\cos m(\varphi-\varphi')\Big],$$

indem wir von der bekannten Entwicklung der ebenen Welle ausgehen und das Additionstheorem der Kugelfunktionen verwenden, um von der $\mathfrak{r}$-Achse zur z-Achse als Polarachse überzugehen. Von hier aus gezählt bezeichnen ϑ und ϑ' die Breiten, φ und φ' die Azimute von $\mathfrak{r}$ und $\mathfrak{r}'$. Wir bemerken noch, daß $\psi_l^{(1)}$ der Gleichung

$$\psi_l^{(1)''} + \left(k^2 + 2V - \frac{l(l+1)}{r^2}\right)\psi_l^{(1)} = 0 \qquad (2,4)$$

genügt. Andererseits genügt

$$\sqrt{\frac{\pi kr}{2}}\,J_{l+1/2}(kr) = \psi_l^{(2)}(r)$$

der Gleichung

$$\psi_l^{(2)''} + \left(k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}\right)\psi_l^{(2)} = 0, \qquad (2,5)$$

so daß $\psi_l^{(1)} \to \psi_l^{(2)}$, wenn $V \to 0$.

Entwickeln wir auch noch e^{ikz} in (2, 3) nach Kugelfunktionen, so folgt, wenn wir im Integral zu Polarkoordinaten übergehen und sogleich die

[1]) ϑ ist also der Ablenkungswinkel gegen die Einfallsrichtung.

Integrationen nach φ' und ϑ' ausführen, weiterhin mit kr multiplizieren und den Koeffizientenvergleich in (2, 3) vornehmen,

$$k\,\psi_l^{(1)}(r) = i^l(2l+1)\sqrt{\frac{\pi k r}{2}}\,J_{l+1/2}(kr) + e^{ikr}(-i)^l\int_0^\infty \sqrt{\frac{\pi k r'}{2}}\,J_{l+1/2}(kr')\cdot 2V(r')\cdot\psi_l^{(1)}(r')\,dr'$$

$$= i^l(2l+1)\,\psi_l^{(2)}(r) + e^{ikr}(-i)^l\int_0^\infty \psi_l^{(2)}(r')\cdot 2V(r')\cdot\psi_l^{(1)}(r')\,dr'. \quad (2,6)$$

Nun läßt sich das Integral bekanntlich sehr elegant auswerten. Aus den Differentialgleichungen für $\psi_l^{(1)}$ und $\psi_l^{(2)}$ folgt unmittelbar, wenn zunächst von 0 bis R integriert wird, als sein Wert

$$\left[\psi_l^{(1)}\frac{d\psi_l^{(2)}}{dr} - \psi_l^{(2)}\frac{d\psi_l^{(1)}}{dr}\right]_0^R, \quad (2,7)$$

was an der unteren Grenze verschwindet. Für hinreichend große r können wir asymptotische Formeln benutzen. Es ist

$$\psi_l^{(2)}(r) \sim \cos\left(kr - \pi\frac{l+1}{2}\right); \quad \frac{d\psi_l^{(2)}}{dr} \sim -k\sin\left(kr - \pi\frac{l+1}{2}\right).$$

Wegen des hochgradigen Verschwindens von V für $r \to \infty$ werden sich die Lösungen von (2, 5) und (2, 4) für große r nur um einen Amplitudenfaktor α_l und um eine Phasenkonstante[1]) δ_l unterscheiden, so daß

$$\psi_l^{(1)}(r) \sim \alpha_l\cos\left(kr - \pi\frac{l+1}{2} + \delta_l\right); \quad \frac{d\psi_l^{(1)}}{dr} \sim -\alpha_l k\sin\left(kr - \pi\frac{l+1}{2} + \delta_l\right).$$

Für solche R, für die diese Formeln gelten, hat (2, 7) den nicht mehr von R abhängigen Wert $k\alpha_l\sin\delta_l$. Daher gilt

$$\int_0^\infty \psi_l^{(2)}(r')\cdot 2V(r')\cdot\psi_l^{(1)}(r')\,dr' = \left[\psi_l^{(1)}\frac{d\psi_l^{(2)}}{dr} - \psi_l^{(2)}\frac{d\psi_l^{(1)}}{dr}\right]_0^R = k\alpha_l\sin\delta_l. \quad (2,8)$$

Für große r haben wir dann aus (2, 6) das Resultat

$$k\alpha_l\cos\left(kr - \pi\frac{l+1}{2} + \delta_l\right) = i^l(2l+1)\cos\left(kr - \pi\frac{l+1}{2}\right) + e^{i\left(kr - \pi\frac{l+1}{2}\right)}\cdot i\,k\,\alpha_l\sin\delta_l.$$

[1]) Nach dem W. K. B. ist $\delta_l \gtrless 0$, wenn $V \gtrless 0$ ist.

Dies ist nur dann eine Identität in r, wenn

$$\alpha_l = (2l+1)\, i^l \frac{e^{i\delta_l}}{k}.$$

Damit ist das Ziel erreicht, das in früheren Arbeiten (Faxén und Holtsmark und Allis und Morse, l. c.) durch Stetigkeitsbetrachtungen über $\psi^{(1)}$ und $\psi^{(1)'}$ hergeleitet wurde. Es ist

$$F(\cos\vartheta) = \frac{-i}{2k} \sum_l (2l+1)\, e^{i\delta_l} (e^{i\delta_l} - e^{-i\delta_l})\, P_l(\cos\vartheta)$$

$$= \frac{-i}{2k} \sum_l (2l+1)(e^{2i\delta_l} - 1)\, P_l(\cos\vartheta).$$

Diese Formel kann im Sinne der Optik gedeutet werden. Die l-te Partialwelle streut *nicht*, wenn $2\delta_l = 2n_l\pi$; sie streut *maximal*, wenn $2\delta_l = (2n_l+1)\pi$. Wir haben also direkt die Interferenzbedingungen der Optik vor uns (der Buchstabe n_l bezeichnet ganze Zahlen). $2\delta_l$ ist in der Tat die Phasenverschiebung, welche eine physikalische Bedeutung hat (nicht etwa δ_l selber), denn auf dem Wege des Elektrons vom Unendlichen bis ins Atom wird *einmal* ein Phasengewinn δ_l erzielt, auf dem Weg zurück ins Unendliche ein *zweites* Mal.

Die Streuintensität unter dem Winkel ϑ ist durch

$$|F(\cos\vartheta)|^2 = \frac{1}{4k^2} \left| \sum_l (2l+1)(e^{2i\delta_l} - 1)\, P_l(\cos\vartheta) \right|^2 \qquad (2,9)$$

gegeben. Die gesamte Streumenge pro Atom bei einfallender Intensität 1 (das ist der Wirkungsquerschnitt des Atoms) folgt durch Integration über eine große Kugel mit dem Atom im Mittelpunkt

$$\text{W. Q.} = \frac{4\pi}{k^2} \sum (2l+1) \sin^2\delta_l. \qquad (2,10)$$

δ_l wurde als asymptotische Phasendifferenz ($r \to \infty$) der l-ten gestörten radialen Eigenfunktion gegen die entsprechende ungestörte eingeführt. Die Summationen in (2, 9) und (2, 10) sind so weit zu erstrecken, bis die Reihenglieder genügend klein werden. Die Reihen sind konvergent, denn mit $l \to \infty$ strebt δ_l hinreichend stark gegen Null. Der physikalische Grund hierfür ist korpuskular gesprochen folgender: Eine Kugelfunktionsentwicklung entspricht bekanntlich einer Entwicklung nach wachsenden Drehimpulsen des Elektrons (in bezug auf den Atomkern als Drehpunkt), daher ist großes l äquivalent mit großem Stoßparameter. Ein Elektron mit hinreichend hohem l kann daher nicht mehr durch das Atom in seiner Bewegung gestört werden; gestörte und ungestörte Partialwelle werden

identisch, d. h. es wird $\delta_l = 0$, und P_l hat dann in (2,9 · 10) den Faktor Null. Wieviel Partialwellen merklich zur Streuung beitragen, soll im nächsten Paragraphen untersucht werden.

§ 3. Qualitative Theorie des R. E.

Nach (2, 10) ist der W. Q., von dem im folgenden ausschließlich die Rede sein soll[1]), durch die Phasendifferenzen δ_l gegeben. Um diese in Abhängigkeit von der Energie k^2 zu studieren, bedienen wir uns zunächst qualitativer Betrachtungen, die wir dann später (§ 5, 6) mit Hilfe des W. K. B. quantitativ verschärfen. Für den Fall $l = 0$, in dem besondere Verhältnisse vorliegen, verweisen wir auf den Anhang. Bei der Diskussion der δ_l für $l \geqq 1$ haben wir drei verschiedene Energiegebiete zu unterscheiden.

1. Energie sehr klein ($k^2 \approx 0$). Es liegen prinzipiell verschiedene Fälle vor, je nachdem ob l groß oder klein ist. Wir betrachten zunächst den Fall

a) l groß. Es sei $l(l+1)/r^2 \gg 2V$ für alle r. Solche l gibt es, weil V für $r \to 0$ nur wie $1/r$ unendlich wird und für $r \to \infty$ (selbst bei Berücksichtigung einer Polarisationsenergie) mindestens von der vierten

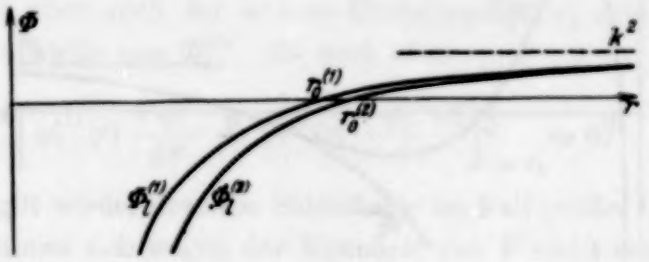


Fig. 1. $\Phi_l^{(1)}$ und $\Phi_l^{(2)}$ für große l. Die Funktionen unterscheiden sich wenig.

Ordnung verschwindet. Schreiben wir die Gleichungen (2, 4) und (2, 5) in der Form

$$\psi_l^{(1)\prime\prime} + \Phi_l^{(1)}\psi_l^{(1)} = 0; \quad \Phi_l^{(1)} = k^2 + 2V - \frac{l(l+1)}{r^2}, \tag{3,1}$$

$$\psi_l^{(2)\prime\prime} + \Phi_l^{(2)}\psi_l^{(1)} = 0; \quad \Phi_l^{(2)} = k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}, \tag{3,2}$$

so sind bekanntlich die Nullstellen von Φ_l für den Charakter der Lösung von entscheidender Bedeutung. In dem zu untersuchenden Fall großer l hat die Funktion $\Phi_l^{(1)}$ (Fig. 1) nur eine Nullstelle $r_0^{(1)}$. Diese liegt für nicht zu große k^2 wegen des raschen Abfalls von V bei

$$r_0^{(1)2} \approx \frac{l(l+1)}{k^2}\left(1 - \frac{2V}{k^2}\right).$$

[1]) Über die Winkelverteilung der Streuelektronen vgl. den Zusatz.

also praktisch an der gleichen Stelle wie die Nullstelle von $\Phi_l^{(2)}$:

$$r_0^{(2)} = \frac{\sqrt{l(l+1)}}{k}.$$

Rechts von dieser Stelle sind die Differentialgleichungen fast identisch: $\Phi_l^{(1)} \approx \Phi_l^{(2)} > 0$.

In dem Bereich $\Phi_l > 0$ ist nun bekanntlich die Lösung ψ_l oszillatorisch, für $\Phi_l < 0$ „exponentiell". Und zwar gibt es im letzteren Fall, also bei uns links von r_0, eine Partikularlösung, die nach wachsenden r „exponentiell" ansteigt und im Punkte $r = 0$ regulär bleibt, und eine zweite, exponentiell abfallende und für $r = 0$ singuläre (unendlich werdende) Lösung. Nur die erste interessiert uns; ihr Verhalten an der Stelle r_0 wird aber nur äußerst wenig vom Verlauf der Funktion für kleine r beeinflußt, sondern ist (bis auf einen willkürlichen Faktor) im wesentlichen durch den Verlauf von Φ in der Nähe von r_0 bestimmt. Dieser ist aber für das ungestörte und das gestörte Problem merklich derselbe, so daß die Wronskische Determinante (2, 7) für $R = r_0$ nahezu verschwinden muß. Jenseits ist aber

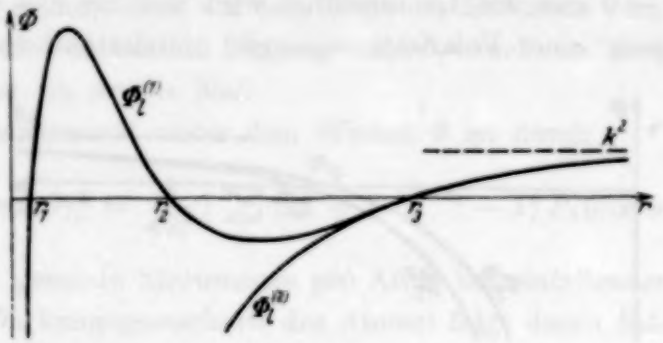


Fig. 2. $\Phi_l^{(1)}$ und $\Phi_l^{(2)}$ für kleine l. $\Phi_l^{(1)}$ ist im Gegensatz zu $\Phi_l^{(2)}$ zwischen r_1 und r_2 positiv, doch folgt dann die „Mulde"; hier sind *beide* Funktionen negativ.

wiederum: V klein, so daß sich nach (2, 8) die Wronskische Determinante auch dort nur noch wenig ändern kann. Die asymptotische Phasendifferenz δ_l muß daher nahezu gleich Null sein.

b) l klein. Es sei nunmehr l kleiner als ein gewisses kritisches l_0 gewählt, derart, daß im Innern des Atoms ein Gebiet auftritt, in dem $2V > \frac{l(l+1)}{r^2}$ wird[1]). Dann hat $\Phi_l^{(1)}$ die Gestalt der Fig. 2, und es gibt nunmehr für das „gestörte" Problem *drei* klassische Umkehrpunkte $r_1\, r_2\, r_3$ statt des früheren einzigen, der unserem jetzigen r_3 entspricht. Das Elektron kann (klassisch)

[1]) Solche l gibt es stets, außer bei den leichtesten Atomen bis etwa $Z = 4$. Vgl. den unten besprochenen Zusammenhang zwischen l_0 und der höchsten bei gebundenen Elektronen vorkommenden Azimutalquantenzahl l_1 [$l_1 = 1$ tritt zum erstenmal bei $Z = 5$ (Bor) auf].

entweder eine Bahn zwischen r_1 und r_2 im Atominnern beschreiben oder sich außerhalb des Atoms jenseits r_3 bewegen. Die Verhältnisse liegen in diesem Fall etwas verwickelter als für große l, doch wird sich zeigen, daß auch hier der Verlauf der Wellenfunktion im Außenraum nicht wesentlich anders ist als im Fall a), so daß auch für kleine l die Streuung klein bleibt.

Zunächst würde man das nicht erwarten, denn im Atominnern (zwischen r_1 und r_2) hat die „gestörte" Welle $\psi^{(1)}$ oszillatorischen Charakter, verläuft also dort grundsätzlich anders als die ungestörte Funktion $\psi^{(2)}$. Jedoch merkt man von diesem Unterschied am äußeren Umkehrpunkt r_3 nichts mehr, wenn nur die Mulde[1]) zwischen r_2 und r_3 genügend tief oder breit ist (letzteres ist für kleine k stets der Fall, da mit $k \to 0$ der Punkt r_3 ins Unendliche rückt). Denn in der Mulde wird die Wellenfunktion $\psi^{(1)}$ ein ausgesprochen exponentielles Verhalten zeigen, wird also darzustellen sein als Linearkombination einer nach rechts exponentiell steigenden und einer exponentiell fallenden Partikularlösung. Ist nun der Koeffizient der exponentiell steigenden Funktion nicht zufällig sehr annähernd Null[2]), so wird das Verhalten von $\psi_l^{(1)}$ in r_3 praktisch allein durch die *ansteigende* Funktion bestimmt, ebenso wie (vgl. Fall a) das der ungestörten Welle $\psi_l^{(2)}$. Außerdem fällt aber auch der äußere Umkehrpunkt r_3 sehr in die Nähe der einzigen Nullstelle von $\Phi_l^{(2)}$. Es wird also

$$\left[\psi_l^{(1)}(r)\,\frac{\mathrm{d}\,\psi_l^{(2)}}{\mathrm{d}\,r} - \psi_l^{(2)}(r)\,\frac{\mathrm{d}\,\psi_l^{(1)}(r)}{\mathrm{d}\,r}\right]_{r=r_3} \approx 0. \tag{3,3}$$

Rechts von r_3 gilt wieder derselbe Schluß wie im Fall großer l, daß nämlich die eckige Klammer sich wegen der Kleinheit von V nicht mehr wesentlich ändern kann. Da diese nun proportional $\sin\delta_l$ ist [vgl. (2, 8)], muß die Streuung gering sein.

Wenn wir nun nach δ_l selbst fragen, so folgt aus unseren Überlegungen zunächst nur, daß $\delta_l \approx n_l\pi$ ist. Im Fall großer l ist offenbar $n_l = 0$; für kleine l hat man zu bedenken, daß die gestörte Wellenfunktion bereits zwischen r_1 und r_2 eine gewisse Zahl von Oszillationen ausführt. n_l bedeutet direkt die Anzahl der Knoten zwischen r_1 und r_3; eben diese Oszillationen machen die Berechnung der Wellenfunktion durch Potenzreihe so schwierig (vgl. Anmerkung S. 581).

[1]) Da wir das Vorzeichen von V umgekehrt wie üblich gewählt haben, müssen wir als Potentialmulde bezeichnen, was gewöhnlich „Potentialberg" genannt wird.

[2]) Wir haben es dann mit einem virtuellen Quantenzustand (G. Beck, ZS. f. Phys. **62**, 331, 1930) zu tun; diesem kommt eine besonders große Streuamplitude zu.

Wir müssen nun unsere Überlegungen quantitativ noch etwas verschärfen, denn nach (2, 10) ist die Intensität der l-ten Partialwelle proportional $\sin^2 \delta_l / k^2$, so daß $\sin \delta_l$ stärker als k verschwinden muß, damit die Streuung verschwindet. Es läßt sich in der Tat zeigen[1]), daß $\sin \delta_l \sim k^{2l+1}$; daher verschwindet die Intensität der l-ten Partialwelle wie k^{4l}. Wesentlich dafür ist, daß r_3 bei $k^2 \to 0$ ins Unendliche wandert, so daß die Mulde unendlich breit und für Elektronen undurchlässig wird (vgl. auch § 4, Anmerkung 2, S. 596).

Nachdem wir das Verschwinden der Streuung ($l \geqq 1$) für $k^2 \to 0$ nachgewiesen haben, kommen wir zum Hauptproblem, nämlich zur Erklärung des raschen Anstiegs des W. Q. beim Ramsauer-Maximum:

II. Energie größer ($k^2 \sim 0{,}5$). Wächst k^2, so ändern die Kurven $\Phi_l(r)$ ihre Gestalt nicht. Sie werden nur um die nicht von r abhängige Größe k^2 nach oben verschoben. Man sieht nun unmittelbar, daß im Fall

a) l groß die δ_l etwas wachsen werden (das l-Elektron kommt etwas tiefer in das Gebiet mit großem V), daß dieses Anwachsen aber langsam und vollkommen stetig erfolgt. Ein plötzliches starkes Anwachsen des Partial-W. Q. l-ter Ordnung ist bei großem l keinesfalls denkbar. Sie tragen daher zum R. E. nicht bei.

Ganz anders, wenn wir annehmen

b) l klein. Durch das Wachsen von k^2 werden die für den Schluß $\delta_l \approx n_l \pi$ entscheidenden Mulden sowohl flacher als auch schmaler und verschwinden schließlich ganz. Dann hat $\Phi_l^{(1)}$ nur mehr eine einzige in Kernnähe gelegene Nullstelle. Die Lösung $\psi_l^{(1)}$ wird im *ganzen* Bereich rechts von r_1 oszillatorisch und *für die Phasendifferenz δ_l kommt jetzt der Phasengewinn von $\psi_l^{(1)}$ im Atominnern entscheidend in Betracht, während er vorher wegen der geringen Durchlässigkeit der Potentialmulde nicht zur Geltung kommen konnte.* δ_l wird nun im allgemeinen keineswegs mehr gleich einem Multiplum von π sein.

Man kann sagen, daß die Elektronenwelle die Potentialmulde, welche sie bei kleinen Energien am Eindringen in das Atominnere hinderte, durchbricht. Die Energie, bei der dieser Durchbruch erfolgt, ist ungefähr gleich dem Absolutbetrag des Minimums der Funktion

$$\Phi_0 = 2V - \frac{l(l+1)}{r^2}. \qquad (3, 4)$$

[1]) Dies haben Allis und Morse (l. c. S. 572) durch Reihenentwicklung des l-ten Partial-W. Q. nach Potenzen von $x \sim k$ allgemein nachgewiesen.

Bei der „Durchbruchsenergie"

$$E_0 = |\mathrm{Min}\, \Phi_0| \tag{3,5}$$

fallen die beiden Umkehrpunkte r_2 und r_3 gerade zusammen. Der Durchbruch erfolgt, wie man sieht, bei um so höherer Energie E_0, je größer l ist.

Man erkennt weiterhin sofort, daß der Anstieg des $\sin \delta_l$ von nahezu Null auf einen Wert der Größenordnung 1 in einem *kleinen* Energieintervall erfolgt (Näheres vgl. § 6). *Dies ist ausschlaggebend für das Zustandekommen eines raschen Anstiegs* des W. Q., also *des Ramsauer-Maximums*. Bei langsamem Wachsen des δ_l würde nämlich der W. Q. l-ter Ordnung, der ja $\sim \sin^2 \delta_l / k^2$ ist, wegen der Zunahme des Nenners k^2 nicht notwendig einen Anstieg zeigen[1]). — Das Maximum des W. Q. l-ter Ordnung tritt dann auf, wenn $|\sin \delta_l|$ nur noch proportional mit k ansteigt.

Sehr wichtig für einen Gesamtüberblick ist nun die Frage: Welche l geben den Hauptbeitrag zum Ramsauermaximum? Die wesentliche Bedingung ist die, daß $\Phi_0 = 2V - \dfrac{l(l+1)}{r^2}$ im Innern des Atoms positiv ist: Nur dann treten drei klassische Umkehrpunkte $\Phi_l^{(1)} = 0$ auf, nur in diesem Fall gibt es also eine Potentialmulde, welche bei niedrigen Energien Atominneres und -äußeres trennt und durch ihr Verschwinden bei höherer Energie ein Ramsauermaximum hervorruft. $\Phi_0 > 0$ ist aber nach der Theorie des periodischen Systems (besonders in der Fermischen Form) im wesentlichen die Bedingung dafür, daß ein Elektron der Azimutalquantenzahl l im Atom gebunden werden kann. Ist l_1 die höchste Azimutalquantenzahl, welche bei den gebundenen Elektronen eines bestimmten Atoms auftritt, so werden die Partialwellen $l = 1$ bis $l = l_1$ für den R. E. in Frage kommen. Eventuell kann auch noch $l_1 + 1$ mitwirken. Wir haben damit diejenige Gruppe von Partialwellen gefunden, welche für das Ramsauermaximum verantwortlich ist. Es bleibt uns nun noch zu zeigen, daß wir es wirklich mit einem Maximum des W. Q. zu tun haben, d. h. daß nach Beendigung des scharfen Anstiegs der kritischen δ_l der W. Q. wieder abfällt. Wir kommen damit zu Fall

III. Energie groß. Dort fallen die W. Q. nullter bis l_1-ter Ordnung wegen der Zunahme des Nenners k^2 rasch ab, da dieser keine entsprechende Zunahme der $|\sin \delta_l|$ mehr gegenübersteht.

Allmählich trägt zwar auch $l = l_1 + 1$, dann auch $l_1 + 2$ usf. merklich bei, doch wachsen die zugehörigen $\delta_l(k^2)$ wegen des das Atompotential

[1]) Außerdem muß der Anstieg der Streuwellen $l \geqq 1$ den zu erwartenden Abfall der nullten überkompensieren (vgl. Anhang I).

weitgehend kompensierenden großen Drehimpulsgliedes in unserem Energiebereich nur langsam.

Nochmals werde auf den Anhang I verwiesen, wonach die Partialwelle $l = 0$ bezüglich ihres Beitrages zum W. Q. eine Sonderstellung einnimmt. Diese Streukurve zeigt im allgemeinen ein Maximum bei $k^2 = 0$ und nach größeren Energien hin einen monotonen Abfall. Bei noch größerer Energie kann ein Wiederanstieg erfolgen, doch ist ihr Beitrag dann wegen des kleinen Gewichtes ($2l + 1 = 1$) gegenüber den höheren Streuwellen von untergeordneter Bedeutung für den Gesamt-W. Q. Anders die Wellen mit $l \geqq 1$: Ihre Streuung verschwindet für $k^2 = 0$ und steigt bei nicht zu großem Wert von l ($l \leqq l_1 + 1$) rasch an; wie rasch, hängt von l und dem Potentialverlauf im einzelnen ab. Erfolgt der Anstieg erst relativ spät, so gibt es eine Energie, bei der alle Partialwellen eine geringe Streuung abgeben (Ramsauer-Minimum). Das ist der Fall bei Edelgasen (näheres hierzu in § 7).

Die Analogie des Problems mit dem bekannten Mieschen Beugungsproblem der Optik[1]) ist in die Augen springend und schon in früheren Arbeiten über den R. E. betont worden. Wir bemerken aber hier, daß das Elektronenstreuproblem in einem gewissen Sinne allgemeiner ist. In der Optik strebt die durch ein Beugungsobjekt der Größe a zu erzeugende Phasendifferenz $2\,\delta_l$ gegen Null, wenn die Wellenlänge unendlich groß gegen a wird. Bei der Beugung von Elektronenwellen gilt nicht allgemein $\delta_l \to 0$, sondern nur mehr $\delta_l \to n_l \pi$. Der Grund dafür liegt in dem abnorm großen Brechungsindex von Atomen für Elektronenwellen, während dieser Index in der Optik nie eine damit vergleichbare Größe erreicht. In diesem Gegensatz zur Optik liegt es begründet, daß das ihr entnommene $(\lambda/a)^{-4}$-Gesetz nicht auf Elektronenwellen anwendbar ist. Hier ist nicht definiert, welches λ einzusetzen ist. Die gestörte Wellenfunktion eines langsam einfallenden Elektrons zeigt nämlich im Atom ein kleines λ, hingegen für große r ein großes $\lambda = \lambda_{\text{ungestört}}$. In der Optik besteht diese Vieldeutigkeit nicht, indem $\lambda_{\text{gestört}} \sim \lambda_{\text{ungestört}}$. Der Fall des virtuellen Zustands (S. 589) lehrt überdies, daß die Streuung trotz $\lambda_{\text{ungestört}} \gg a$ außerordentlich groß sein kann. Daß sie es aber im allgemeinen nicht ist, liegt daran, daß bei breiter Mulde ($r_a \to \infty$ mit $k^2 \to 0$) $\psi_l^{(1)}$ nach unseren Überlegungen im Atombereich im allgemeinen exponentiell verschwindet. Nur relativ wenige Elektronen einer Quantenzahl $l \geqq 1$ dringen bei hinreichend kleinem k^2 ins Atominnere; daher ist die entsprechende Streuung klein. Kann man von diesen tief eingedrungenen Elektronen kleiner Wellenlänge absehen, so besteht Parallelität mit der Optik. $\lambda_{\text{ungestört}} \gg a$ ist zwar notwendige aber nicht hinreichende Bedingung für das Auftreten des R. E.[2]).

---

[1]) G. Mie, Ann. d. Phys. **25**, 377, 1908.

[2]) Hiernach ist klar, daß der analoge, ebenfalls von Ramsauer mit R. Kollath und D. Lilienthal (Ann. d. Phys. **8**, 709, 1931) beobachtete Effekt bei der Streuung von Protonen auf ganz anderen Tatsachen fußen muß, so sehr sich die Analogie zum Elektroneneffekt zunächst aufdrängt. In der Tat konnte sehr bald F. Goldmann (Ann. d. Phys. **10**, 460, 1931) zeigen, daß es sich dabei um einen Umladungseffekt handelt.

§ 4. *Ein Beispiel. Kastenförmige Mulde.*

Verfolgen wir die obige Theorie an einem besonders einfachen Beispiel! Wir wollen, um alles recht durchsichtig zu machen, den R. E. an nur *einer* Partialwelle mit mittlerem l nachweisen und außerdem nicht das eigentlich richtige $\Phi_l^{(1)}$ bzw. $\Phi_l^{(2)}$ in die Differentialgleichung einsetzen, sondern die Φ durch Funktionen ersetzen, deren Verlauf gestrichelt in Fig. 3 und 4 wieder-

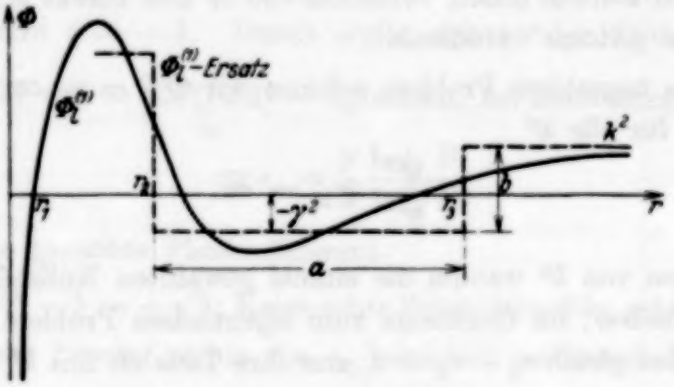


Fig. 3. Das Ersatzpotential für $\Phi_l^{(1)}$.

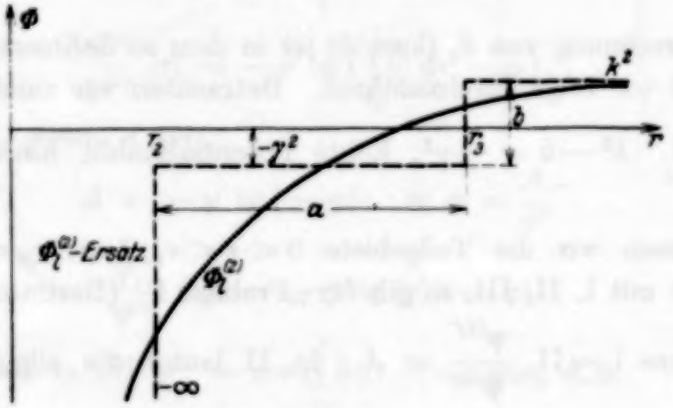


Fig. 4. Das Ersatzpotential für $\Phi_l^{(2)}$.

gegeben ist. $\Phi_l^{(1)}$ und $\Phi_l^{(2)}$ werden durch Funktionen mit zwei Stufen approximiert. Abszissen der Sprungstellen seien r_2 und r_3. (Unsere Numerierung der Nullstellen entspricht der Tatsache, daß im wirklichen gestörten Problem noch ganz in Kernnähe ein Umkehrpunkt r_1 gelegen ist.) Rechts von r_3 haben $\Phi^{(1)}$ und $\Phi^{(2)}$ (wir lassen jetzt den festen unteren Index fort) den Wert k^2; für $r_2 < r < r_3$ ist $\Phi^{(1)} = \Phi^{(2)} = k^2 - b$. Für $r > r_2$ haben wir damit $V \equiv 0$ gesetzt. Die Konstante $-b$ soll in diesem Bereich das Glied $-l(l+1)/r^2$ ersetzen. Links von r_2 geben wir keine exakte Definition der Potentiale, sondern nehmen an, $\Phi^{(1)}$ werde wegen der nun

einsetzenden Wirkung des Atompotentials V so groß, daß $A = \frac{\psi^{(1)'}}{\psi^{(1)}}(r_2)$ nicht merklich von k^2 abhängig ist (k^2 durchläuft im Ramsauergebiet ja nur einen kleinen Bereich, von etwa 0 bis 1). A ist auch beim wirklichen Problem im wesentlichen durch die Kernladungszahl Z bestimmt und hängt erst in zweiter Linie von k^2 ab. Wir lassen A als Parameter in unserem Problem und können durch Variation von A den Effekt sehr bequem für verschiedene „Atome" studieren.

Für das ungestörte Problem nehmen wir $\Phi^{(2)} = -\infty$ für $r < r_2$ an. Dann wird für alle k^2

$$\frac{\psi^{(2)'}}{\psi^{(2)}}(r_2) = \infty.$$

Bei Variation von k^2 werden die einmal gewählten Nullstellen sich nicht mehr verschieben; im Gegensatz zum eigentlichen Problem ist die Breite der Mulde fest gleich $r_3 - r_2 = a$; nur ihre Tiefe ist mit k^2 variabel. Wir setzen

$$k^2 - b = -\gamma^2 \quad \text{bzw.} \quad +\gamma'^2,\ \gamma \text{ und } \gamma' \text{ reell.} \tag{4, 1}$$

Die Berechnung von δ_l (kurz δ) ist in dem so definierten Modell elementar und wie folgt durchzuführen. Betrachten wir zunächst den

Fall α). $k^2 - b = -\gamma^2$: Echte Potentialmulde, hinreichend kleine Energie.

Bezeichnen wir die Teilgebiete $0 < r < r_2$ bzw. $r_2 < r < r_3$ bzw. $r_3 < r < \infty$ mit I, II, III, so gilt für „Problem 1" (Bestimmung von $\psi^{(1)}$) an der Grenze I → II $\frac{\psi^{(1)'}}{\psi^{(1)}} = A$. In II lautet die allgemeine Lösung

$$\psi^{(1)} = \varrho_1 e^{\int_{r_2}^{r} \gamma\, dr} + \varrho_2 e^{-\int_{r_2}^{r} \gamma\, dr},$$

$q = \varrho_2/\varrho_1$ bestimmt sich aus

$$\frac{\psi^{(1)'}}{\psi^{(1)}}(r_2) = \gamma \frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} = \gamma \frac{1-q}{1+q} = A,$$

aufgelöst $q = \frac{\gamma - A}{\gamma + A}$. An der Grenze II → III ergibt sich dann

$$\frac{\psi^{(1)'}}{\psi^{(1)}}(r_3) = \gamma \frac{\varrho_1 - \varrho_2 B}{\varrho_1 + \varrho_2 B} = \gamma \frac{1 - qB}{1 + qB} \quad \text{mit} \quad B = e^{-2\int_{r_2}^{r_3} \gamma\, dr}.$$

In III ist (von einem Amplitudenfaktor abgesehen) $\cos\left(\int_{r_3}^{r} k\,\mathrm{d}r - \varepsilon_1\right)$ allgemeine Lösung, ε_1 eine willkürliche Phasenkonstante. Diese muß so bestimmt werden, daß die Stetigkeitsbedingungen erfüllt sind. Das liefert

$$\operatorname{tg}\varepsilon_1 = \frac{\gamma}{k}\frac{1-qB}{1+qB}. \tag{4, 2a}$$

Für „Problem 2" (Bestimmung von $\psi^{(2)}$) ist (vgl. oben) $A = \infty$ zu setzen, also wird $q = -1$. Damit ergibt sich an der Grenze II → III, wenn wir in III $\psi^{(2)} = \cos\left(\int_{r_3}^{r} k\,\mathrm{d}r - \varepsilon_2\right)$ setzen, bei Benutzung von (4, 2a),

$$\operatorname{tg}\varepsilon_2 = \frac{\gamma}{k}\frac{1+B}{1-B}; \tag{4, 2b}$$

$\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ ist die gesuchte Phasendifferenz.

Fall β). $k^2 - b = +\gamma'^2$: Keine echte Potentialmulde, größere Energie. Nun ist die Lösung rechts von r_2 beständig oszillatorisch. In II ist

$$\psi^{(1)}(r) = \cos\left(\int_{r_2}^{r}\gamma'\,\mathrm{d}r - \varphi\right),$$

also

$$\frac{\psi^{(1)\prime}}{\psi^{(1)}}(r) = -\gamma'\operatorname{tg}\left(\int_{r_2}^{r}\gamma'\,\mathrm{d}r - \varphi\right).$$

Dies soll in r_2 gleich A sein:

$$A = -\gamma'\operatorname{tg}(-\varphi); \quad \operatorname{tg}\varphi = \frac{A}{\gamma'}.$$

Ferner gilt in r_3

$$\frac{\psi^{(1)\prime}}{\psi^{(1)}}(r_3) = -\gamma'\operatorname{tg}(\gamma' a - \varphi).$$

Andererseits soll in III $\psi^{(1)} = \cos\left(\int_{r_3}^{r} k\,\mathrm{d}r - \varepsilon_1\right)$ sein, d. h.

$$\frac{\psi^{(1)\prime}}{\psi^{(1)}}(r_3) = k\operatorname{tg}\varepsilon_1.$$

Gleichsetzung gibt

$$\operatorname{tg}\varepsilon_1 = -\frac{\gamma'}{k}\operatorname{tg}(\gamma' a - \varphi). \tag{4, 3a}$$

Das Problem 2 geht wieder aus diesem hervor. Diesmal ergibt die Grenzbedingung in r_2, wegen $A = \infty$, einfach $\varphi = \frac{\pi}{2}$. Lösung in II ist demnach $\cos\left(\int_{r_2}^{r}\gamma\,\mathrm{d}r - \frac{\pi}{2}\right)$. Damit schließen wir aus (4, 3a)

$$\operatorname{tg}\varepsilon_2 = -\frac{\gamma'}{k}\operatorname{tg}\left(\gamma' a - \frac{\pi}{2}\right); \tag{4, 3b}$$

$\delta = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$ ist wieder die gesuchte Phasendifferenz. Wir entnehmen sofort die Grenzfälle

$A \to \infty$ kleiner W. Q.

$A \to 0$ großer W. Q.

Nach den Formeln (4, 3a) und (4, 3b) sind die Kurven der Fig. 5 berechnet. Sie entsprechen den Parametern $b = 1$ und $a = 5$ [1]). γ und γ'

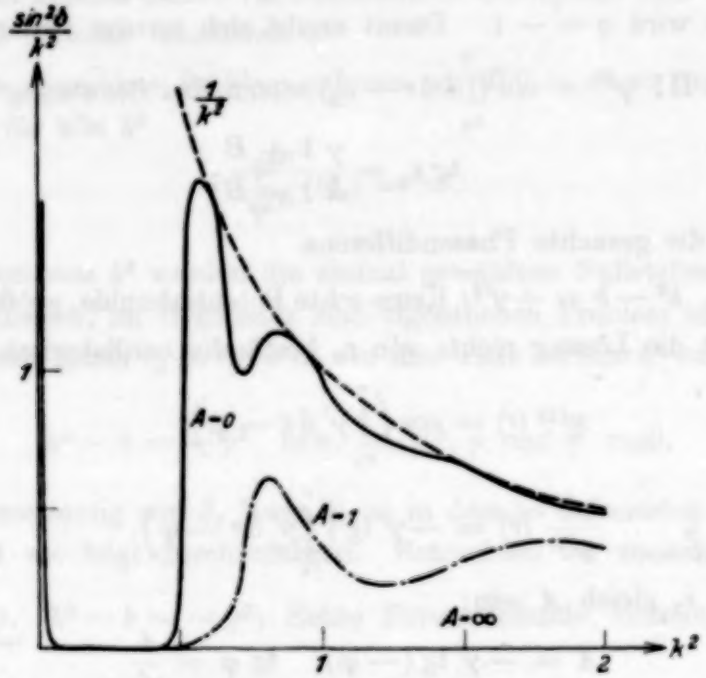


Fig. 5. Der Ramsauereffekt am groben Modell.

berechnen sich aus (4, 1). Die Fig. 5 entspricht ganz unseren Erwartungen: Bei $A = +1$ sehen wir ein deutliches Ramsauermaximum. Noch ausgesprochener ist dies bei $A = 0$. Hier wird $\delta > \frac{\pi}{2}$, so daß die Grenzkurve $1/k^2$ berührt wird. Die sekundären Maxima sind eine Folge des speziellen Modells [2]). Bei $A = \infty$ ist der W. Q. beständig Null.

---

[1]) Bei $b = 1$ und $a = 1$ zeigt sich, daß im allgemeinen *kein* R. E. eintritt. $1/k^2$ wird dann nach kleinen Energien hin rascher groß als $\sin^2\delta$ klein. Die Mulde ist hier zu wenig ausgesprochen.

[2]) Weiter ist zu bemerken, daß die Zacke in Null mit Recht eingetragen wurde. Sie ist ebenfalls eine Spezialität unseres Modells, denn mit $k^2 \to 0$ bleibt B endlich. Wenn es auch nur den Wert e^{-10} hat, so ergibt sich doch nicht $\delta = 0$. Das hat ein Unendlichwerden des W. Q. zur Folge. Im eigentlichen Problem geht indessen $r_3 \to \infty$, wenn $k^2 \to 0$, so daß ebenfalls $\delta \to 0$.

§ 5. *Ein zweites Beispiel. Parabolische Mulde.*

Nach dem mehr qualitativen Beispiel des vorigen Paragraphen wollen wir nun ein zweites Beispiel durchrechnen, welches die quantitative Erfassung des R. E. vorbereitet. Zu diesem Zweck wählen wir ein idealisiertes Potential, welches dem wirklichen wesentlich näherkommt als das Kastenpotential des § 4: Wir approximieren im gestörten Problem die Potentialmulde durch eine Parabel:

$$\psi'' + (2\mu + x^2)\,\psi = 0. \tag{5,1}$$

Durch eine Substitution $x = \sqrt{\alpha}r + \beta$ erhalten wir insgesamt drei Parameter $\alpha\,\beta\,\mu$, welche eine gewisse Approximation von $\Phi^{(1)}$ [vgl. (3, 1)] ermöglichen. Die Parameterbestimmung wird in § 6 vorgenommen. Es wird $\mu = \dfrac{\Phi_{\text{Min}}}{\sqrt{2\,\Phi''}}$ in der tiefsten Stelle der Mulde gesetzt. Nach § 3 interessieren uns also μ-Werte in der Nähe von Null. $\mu < 0$ gibt den Fall der echten Potentialmulde, $\mu = 0$ deren Verschwinden.

Die Integration von (5, 1) ist jetzt natürlich nicht mehr elementar wie im ersten Beispiel (§ 4). Uns interessiert für den R. E. die Abhängigkeit der Phase des ψ rechts der Mulde von der Phase links derselben, welche ihrerseits durch das Atomfeld bestimmt ist. Wir wissen aus der qualitativen Theorie, daß für $\mu \to -\infty$ keine Abhängigkeit besteht, während für $\mu \to +\infty$ ein Phasenzuwachs δ links denselben Phasenzuwachs rechts zur Folge hat. Für so extreme Werte von μ ist alles trivial. Hier wünschen wir aber genau zu verfolgen, *wie* rasch die Phase rechts sich ändert, wenn wir (bei festgehaltener Phase links) μ durch Null gehen lassen. Wir integrieren das Problem (5, 1) für beliebige (insbesondere kleine) μ asymptotisch für große $|x|$.

Zur Integration von (5, 1) bemerken wir, daß die Funktion $\psi = e^{z^2/2}\dfrac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}z^n}e^{-z^2}$ das Oszillatorproblem

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}z^2} + (2n + 1 - z^2)\,\psi = 0 \tag{5,2}$$

löst[1]). Durch die Substitution $n = -\frac{1}{2} - i\mu$ und $z^2 = ix^2$ wird aber dieses Problem mit dem unserigen (5, 1) identisch. Im Falle eines ganzzahligen n gewinnen wir nach dem Cauchyschen Satz unmittelbar die Integraldarstellung (bis auf den belanglosen Faktor $2\pi i$)

$$\psi(z) = e^{z^2/2}\int \frac{e^{-\zeta^2}}{(\zeta - z)^{n+1}}\,\mathrm{d}\zeta = e^{z^2/2}\int \frac{e^{-(z+\xi)^2}}{\xi^{n+1}}\,\mathrm{d}\xi \quad (\xi = \zeta - z). \tag{5,3}$$

[1]) Vgl. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, Ergänzungsbd. S. 17 und 19.

Als Weg kann dann eine Kurve um den Nullpunkt oder auch ein Weg von $-\infty$ bis $+\infty$ gewählt werden, welcher den Punkt $\xi = 0$ oben oder unten umgeht[1]). Im Falle nicht ganzer n denken wir uns als Verzweigungsschnitt die positive ξ-Achse gewählt. Als Integrationsweg nehmen wir den Weg von $-\infty$ bis $+\infty$, der oberhalb des Verzweigungsschnittes

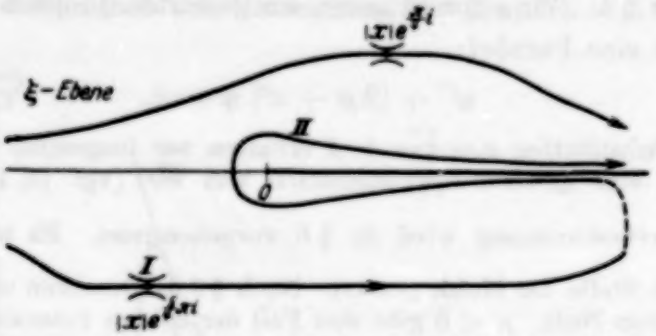


Fig. 6. Zur Wahl der Integrationswege. $\asymp$ bezeichnet einen Sattelpunkt.

landet. Diese Lösung ist für die asymptotische Integration im Falle $x \to -\infty$ besonders bequem, da es dann genügt, den Weg durch einen einzigen Sattelpunkt zu ziehen (Fig. 6). Die Sattelpunkte bestimmen sich näherungsweise aus

$$\xi = -z = -x e^{\frac{\pi}{4} i} \begin{cases} = |x| e^{\frac{\pi}{4} i} & \text{im Fall } a) \quad x < 0 \\ = |x| e^{\frac{5}{4} \pi i} & \text{im Fall } b) \quad x > 0. \end{cases}$$

a) $x < 0$. In der ζ-Darstellung sieht man, daß die reelle ζ-Achse die Linie steilsten Abfalls durch den Sattelpunkt $\zeta = 0$ ist (stets $|z|$ als hinreichend groß vorausgesetzt). Indem man im Nenner des Integrals den Sattelpunktwert $\zeta = 0$ einsetzt, erhält man

$$\int \frac{e^{-\zeta^2}}{(\zeta - z)^{n+1}} \, d\zeta \sim \sqrt{\pi} (-z)^{-(n+1)} = \sqrt{\pi} \left(e^{\frac{\pi}{4} i} |x| \right)^{-\frac{1}{2} + i\mu}$$

$$= \sqrt{\pi} |x|^{-1/2} e^{-\frac{\pi}{4}\mu - \frac{\pi}{8} i + i\mu \log |x|}.$$

Unter Einführung der Abkürzung

$$A = \sqrt{\pi} e^{-\frac{\pi}{4}\mu - \frac{3}{8}\pi i} \tag{5, 4}$$

[1]) Da (5, 1) nur zwei linear unabhängige Integrale hat, können die über die drei genannten Wege erstreckten Integrale sich nur um komplexe Faktoren unterscheiden, denn Realteil und Imaginärteil eines Integrals bilden für sich ein Fundamentalsystem. Weil wir später erst nach Aufnahme eines komplexen Faktors zum Realteil übergehen, ist die Wahl des Weges belanglos.

ergibt sich nach (5, 3)

$$\psi_{(x<0)} \sim A|x|^{-1/2} e^{i\left(\frac{x^2}{2} + \mu \log|x| + \frac{\pi}{4}\right)}. \qquad (5,5)$$

b) $x > 0$. Wir ziehen zunächst wieder den Weg durch den jetzt im dritten Quadranten gelegenen Sattelpunkt $\xi = |x| e^{\frac{5}{4}\pi i}$ (Fig. 6) und haben wie oben

$$\text{I.} \quad \int \frac{e^{-\zeta^2}}{(\zeta - z)^{n+1}} \mathrm{d}\zeta \sim \sqrt{\pi}\,(-z)^{-(n+1)} = \sqrt{\pi}\left(e^{\frac{5}{4}\pi i}|x|\right)^{-\frac{1}{2}+i\mu}$$
$$= \sqrt{\pi}\,|x|^{-1/2} e^{-\frac{5}{4}\pi\mu - \frac{5}{8}\pi i + i\mu\log x}.$$

Mit der Abkürzung (5, 4) folgt dann nach (5, 3)

$$\psi_{\mathrm{I},\,x>0} \sim A|x|^{-1/2} e^{-\pi\mu + i\left(\frac{x^2}{2} + \mu\log x - \frac{\pi}{4}\right)}. \qquad (5,6)$$

Diese Partikularlösung schließt sich aber noch nicht stetig an die in *a)* berechnete an, denn ψ_{I} entspricht einem Integrationsweg, der unterhalb des Verzweigungsschnittes ins Unendliche verläuft. Wir müssen also, um den richtigen Anschluß der Lösungen zu sichern, noch den Beitrag des Schleifenweges um den Verzweigungsschnitt im Uhrzeigersinn (Fig. 6) ψ_{II} berechnen und zu ψ_{I} hinzufügen.

II. Die Schleife um Null gibt

$$\int_{\mathfrak{C}} \frac{e^{-(z+\xi)^2}}{\xi^{n+1}} \mathrm{d}\xi = e^{-z^2}\int \frac{e^{-2z\xi-\xi^2}}{\xi^{n+1}}\mathrm{d}\xi = e^{-z^2}\int \frac{e^{-\zeta-\left(\frac{\zeta}{2z}\right)^2}}{\zeta^{n+1}}(2z)^n \mathrm{d}\zeta \quad (\zeta = 2z\xi)$$
$$\sim e^{-z^2}(2z)^n \int \frac{e^{-\zeta}}{\zeta^{n+1}}\mathrm{d}\zeta = (2z)^n e^{-z^2}\frac{(-2\pi i)e^{-\pi i n}}{\Gamma(n+1)}$$
$$= -\left(2|x|e^{i\frac{\pi}{4}}\right)^{-\frac{1}{2}-i\mu} \cdot e^{-x^2+\pi i\left(\frac{1}{2}+i\mu\right)} \cdot \frac{2\pi i}{\Gamma(n+1)}.$$

Aus $\Gamma(x)\Gamma(1-x) = \dfrac{\pi}{\sin \pi x}$ folgt

$$\Gamma(\tfrac{1}{2}+i\mu)\Gamma(\tfrac{1}{2}-i\mu) = |\Gamma(\tfrac{1}{2}-i\mu)|^2 = \frac{\pi}{\mathfrak{Cof}\,\pi\mu},$$

also

$$\Gamma(\tfrac{1}{2}-i\mu) = \sqrt{\frac{\pi}{\mathfrak{Cof}\,\pi\mu}}\, e^{-i\sigma_\mu}$$

(Definition von σ_μ reell). Somit das Resultat

$$\int_{\mathfrak{C}} \sim \sqrt{2\pi\,\mathfrak{Cof}\,\pi\mu}\,|x|^{-1/2} e^{-3/4\,\pi\mu} e^{-x^2 - \frac{\pi}{8}i - i\mu\log 2x + i\sigma_\mu}. \qquad (5,7)$$

Aus (5, 3) ergibt sich daher als zweiter Bestandteil von ψ

$$\psi_{II,\,x>0} \sim A\,|x|^{-1/2}\sqrt{e^{\pi\mu}+e^{-\pi\mu}}\,e^{-\frac{\pi}{2}\mu}\,e^{-i\left(\frac{x^2}{2}+\mu\log 2x-\sigma_\mu-\frac{\pi}{4}\right)}.$$

Somit ist unser Resultat [vgl. (5, 6)]

$$(x>0)\qquad \psi_I+\psi_{II}\sim A\,|x|^{-1/2}\Big(e^{-\pi\mu+i\left(\frac{x^2}{2}+\mu\log x-\frac{\pi}{4}\right)}+\sqrt{1+e^{-2\pi\mu}}\,e^{-i\left(\frac{x^2}{2}+\mu\log 2x-\sigma_\mu-\frac{\pi}{4}\right)}\Big). \tag{5, 8}$$

Nachdem wir der durch (5,5. 8) dargestellten Lösung noch den komplexen Amplitudenfaktor $A^{-1}\cdot e^{-\pi\gamma i-\frac{\mu}{2}\left(\log\frac{|\mu|}{2}-1\right)i}$ beigegeben haben (γ beliebig reell), gehen wir zum Realteil über und haben nach (5, 5):

$$\underline{x\leq 0}\quad \psi\sim|x|^{-1/2}\cos\left(\frac{x^2}{2}+\mu\log|x|-\pi\gamma-\frac{\mu}{2}\left(\log\frac{|\mu|}{2}-1\right)+\frac{\pi}{4}\right)$$

$$=|x|^{-1/2}\cos\left(\zeta(x,\,\mu)-\pi\gamma+\frac{\pi}{4}\right) \tag{5, 9}$$

mit der Abkürzung

$$\zeta(x,\,\mu)=\frac{x^2}{2}+\mu\log|x|-\frac{\mu}{2}\left(\log\frac{|\mu|}{2}-1\right). \tag{5, 9a}$$

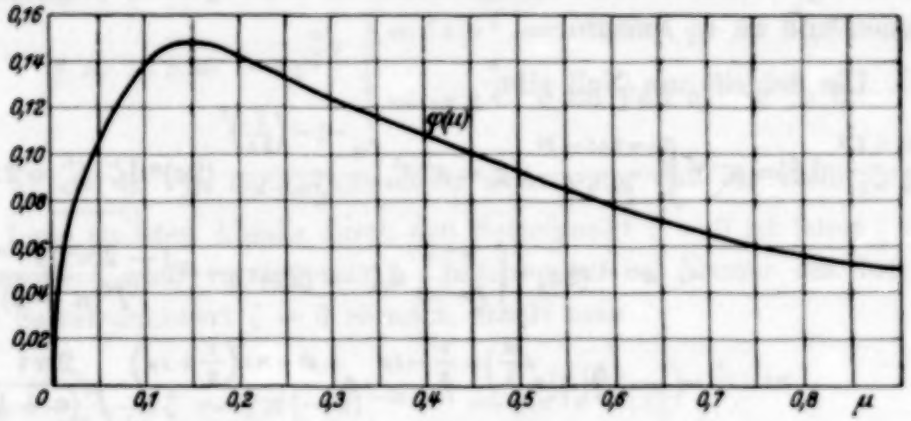


Fig. 7. Abweichung von der Stirlingschen Formel.

Der Lösung (5, 9) entspricht für große positive x nach (5, 8) die Funktion

$$\underline{x\geq 0}\quad \psi=\tfrac{1}{2}|x|^{-1/2}\Big\{\sqrt{1+e^{-2\pi\mu}}\,e^{-i\left(\zeta(x,\,\mu)+\mu\log 2-\sigma_\mu-\frac{\pi}{4}+\pi\gamma+\mu\left(\log\frac{|\mu|}{2}-1\right)\right)}$$

$$+e^{-\pi\mu}e^{-i\left(\zeta(x,\,\mu)-\frac{\pi}{4}-\pi\gamma\right)}+\text{konj}\Big\}=\tfrac{1}{2}|x|^{-1/2}\Big\{e^{-i\left(\zeta(x,\,\mu)-\frac{\pi}{4}+\pi\gamma\right)}$$

$$\cdot\left[e^{i\varphi(\mu)}\cdot\sqrt{1+e^{-2\pi\mu}}+e^{-\pi\mu}e^{2\pi\gamma i}\right]+\text{konj}\Big\} \tag{5, 10}$$

mit der Abkürzung

$$\varphi(\mu)=\sigma_\mu-\mu\,(\log|\mu|-1) \tag{5, 11}$$

(graphische Darstellung in Fig. 7). Nach der Stirlingschen Formel verschwindet $\varphi(\mu)$ für $|\mu| \to \infty$.

Das Resultat entspricht unseren Erwartungen: Für $\mu \to +\infty$ strebt die eckige Klammer in (5, 10) gegen 1. Bei Änderung von γ ändern sich die Phasen in (5, 9) und (5, 10) um gleiche Beträge. Für $\mu \to -\infty$ (tiefe Mulde) gilt

$$e^{-\pi\gamma i}\left[e^{i\varphi(\mu)}\sqrt{1+e^{-2\pi\mu}}+e^{-\pi\mu}e^{2\pi\gamma i}\right] \to 2e^{\pi|\mu|}\cos\pi\gamma$$

und diese Formel zeigt in Verbindung mit (5, 10. 9) einesteils, daß die Phase rechts nicht von γ abhängig ist und daß außerdem ein exponentieller Anstieg des ψ beim Durchsetzen der Mulde eintritt, wenn nicht gerade $\cos\pi\gamma \approx 0$ ist (virtueller Zustand).

Während in diesem Paragraphen ein spezielles Problem gelöst wurde, ist es das Ziel des folgenden, daraus die Lösung eines allgemeineren Problems abzuleiten.

§ 6. *W. K. B.-Korrektur*[1]).

Zur quantitativen Behandlung des R. E. sind unsere groben Approximationen für Φ_l (§ 4 und 5) noch nicht ausreichend, wir müssen vielmehr das wirkliche Potential des jeweiligen Atoms einsetzen. Wie einleitungsweise bemerkt, verwenden wir dann zur Vermeidung numerischer Integrationen der radialen Wellengleichungen das W. K. B. Das ist aber bei kleinem k^2 nicht ohne Ergänzungsbetrachtungen und Korrekturen möglich, die wir aus den Betrachtungen des § 5 ableiten können.

Wir verwenden das W. K. B. in dieser Arbeit in der verschärften Formulierung von Kramers[2]). Für $\Phi > 0$ lautet nach Kramers die allgemeine Lösung von $\psi'' + \Phi\psi = 0$ näherungsweise

$$\psi(r) = \Phi^{-1/4}\cos\left(\int^r \sqrt{\Phi}\,dr - \alpha\right). \tag{6, 1}$$

Ist $\Phi < 0$, so sind

$$\psi(r) = \Phi^{-1/4}e^{\pm\int^r \sqrt{|\Phi|}\,dr} \tag{6, 2}$$

die beiden approximierenden Partikularlösungen. Für $\Phi = 0$ ist keiner der Ansätze (6, 1. 2) ausreichend, wie schon daran zu sehen, daß der Am-

[1]) Wir beabsichtigen, das hier entwickelte korrigierte W. K. B. auf das H_2^+ und andere einschlägige Probleme anzuwenden.

[2]) H. A. Kramers, ZS. f. Phys. **39**, 828, 1926.

plitudenfaktor $\Phi^{-1/4}$ unendlich wird[1]). In der Nähe einer solchen Stelle müssen immer besondere Kunstgriffe angewandt werden. Ist Φ dort hinreichend linear, so wird die Gleichung im wesentlichen durch die Besselfunktion vom Index $^1/_3$ integriert. Kramers findet so als Phasenvorschrift im Umkehrpunkt $\alpha = \frac{\pi}{4}$, also

$$\psi(r) = \Phi^{-1/4} \cos\left(\int_{r_0}^{r} \sqrt{\Phi}\, \mathrm{d}\, r - \frac{\pi}{4}\right). \tag{6,3}$$

Dabei ist r_0 = Umkehrpunkt und $\Phi > 0$ für $r_0 < r < \infty$ vorausgesetzt. Nach links schließt sich dann die exponentiell fallende Partikularlösung stetig an Die Lösung (6, 3) gilt aber nur, wenn Φ in der Nähe des Punktes $\Phi = 0$ gut durch eine lineare Funktion approximiert wird. Das ist allgemein bei physikalischen Problemen der Fall, wenn nur *ein* Umkehrpunkt vorhanden ist. Bei mehreren Umkehrpunkten $\Phi = 0$, wie sie in unserem Falle der wichtigen l vorliegen, muß der Abstand der Umkehrpunkte groß sein, damit das W. K. B. durch Funktionen der Gestalt (6, 2. 3) eine ausreichende Approximation ergibt.

In unserem Problem wird daher, besonders wenn die Mulde zwischen r_2 und r_3 schmal und flach ist, eine Neubestimmung der Phase α der Eigenfunktion (6, 1) notwendig. Zur Durchführung dieser Bestimmung betrachten wir, ähnlich wie Kramers, anstatt der Differentialgleichung

$$\frac{\mathrm{d}^2 \psi}{\mathrm{d}\, r^2} + \Phi\, \psi = 0$$

ein Vergleichsproblem

$$\frac{\mathrm{d}^2 \psi}{\mathrm{d}\, x^2} + \Phi_0\, \psi = 0.$$

Als Φ_0 wählen wir die Funktion $2\mu + x^2$. Dieses Vergleichsproblem wurde in § 5 gelöst. Wir substituieren $x = \sqrt{\alpha} r + \beta$ und haben zu verlangen, daß im Muldengebiet

$$\alpha\, \Phi_0(r) = \alpha[2\mu + (\sqrt{\alpha}\, r + \beta)^2] \approx \Phi. \tag{6,4}$$

[1]) E. Madelung, ZS. f. Phys. **67**, 516, 1931, gibt als Kriterium für Verwendbarkeit des W. K. B. $\Phi^{-3/4}\,(\Phi^{-1/4})'' \ll 1$ an. Diese Bedingung gestattet die untere Grenze der Energie zu bestimmen, bis zu der noch keine wesentlichen Korrekturen notwendig sind. Die Minimalenergie hängt nach dieser Bedingung von der Krümmung von Φ in der Mulde ab. Das Kriterium ist um so weniger erfüllt, je variabler Φ und je kleiner $|\Phi|$ ist. Daher versagt im Bereich des R. E. das einfache W. K. B., welches bei größeren Geschwindigkeiten in der vorhergehenden Arbeit von W. Henneberg mit Erfolg verwendet wurde.

Ist r_0 die Stelle, wo $\Phi = \Phi_{\text{Min.}}$, so verlangen wir dort, daß (6, 4) bis auf Glieder von höherer als der zweiten Ordnung erfüllt ist. Das gibt

$$(1) \qquad 2\alpha\mu = \Phi(r_0) = \Phi_{\text{Min}},$$

$$(2) \qquad \alpha^2 = \frac{\Phi''(r_0)}{2}, \quad \alpha = \sqrt{\frac{\Phi''}{2}}.$$

Aus (1) und (2) folgt für μ die Beziehung

$$\mu = \frac{\Phi_{\text{Min}}}{\sqrt{2\,\Phi''}}. \tag{6,5}$$

Aus dem vorgelegten Φ ist durch (6, 5) der einzige Parameter in (5, 1) definiert. μ hat das Vorzeichen von Φ_{Min}.

Die Zuordnung (6, 5) ist bequem, da Φ'' nicht von k^2 abhängt, also μ linear in k^2 wird. Sind die Nullstellen r_2 und r_3 von Φ (vgl. § 3) weit getrennt ($k^2 \approx 0$), so ist es angebrachter, $\alpha\,\Phi_0$ so zu wählen, daß es ebenfalls dort verschwindet und $\alpha\,\Phi_0\left(\frac{r_2 + r_3}{2}\right) = \Phi_{\text{Min}}$ zu setzen.

Wir integrieren (5, 1) nach W. K. B., um diese Lösung durch Vergleich mit der in § 5 gefundenen strengen Lösung zu berichtigen. Diese W. K. B.-Korrektur übertragen wir dann auch auf Probleme mit nicht streng quadratischem Potential, indem wir μ nach (6, 5) bestimmen[1]).

Für $\mu > 0$ gibt das W. K. B. für die Phase $\chi(x)$:

$$a)\ \underline{x < 0} \quad \chi(x) = \pi(\gamma - \tfrac{1}{4}) + \int_0^x \sqrt{2\mu + \xi^2}\,\mathrm{d}\,\xi \tag{6,6}$$

mit $\pi\gamma = \chi(0) + \frac{\pi}{4}$, wo $\pi/4$ in Übereinstimmung mit dem Fall $\mu < 0$ hinzugefügt ist (Kramers — $\pi/4$ — Vorschrift). Für $|x| \gg 1$ ist damit [zur Abkürzung $\zeta(x, \mu)$ vgl. (5, 9a)]

$$\chi(x) \sim \pi\left(\gamma - \frac{1}{4}\right) + \frac{x}{2}\sqrt{x^2 + 2\mu} + \mu \log \frac{|\mu|}{\sqrt{2\,|\mu|}\,|x|},$$

$$\sim \pi(\gamma - \tfrac{1}{4}) - \zeta(x, \mu),$$

d. h.

$$\psi \sim |x|^{-1/2} \cos[\zeta(x, \mu) - \pi(\gamma - \tfrac{1}{4})]. \tag{6,7}$$

$$b)\ \underline{x > 0}$$

$$\chi(x) \sim \pi(\gamma - \tfrac{1}{4}) + \zeta(x, \mu),$$

d. h.

$$\psi \sim |x|^{-1/2} \cos[\zeta(x, \mu) + \pi(\gamma - \tfrac{1}{4})] \tag{6,8}$$

[1]) Nach dem Kriterium von Madelung (S. 602, Anm.) entsteht die wesentliche W. K. B.-Korrektur im Muldenbereich. Es ist daher kein Mangel, wenn die Approximation (6, 4) für große $|x|$ (wesentlich positives Φ) schlecht wird — die *Korrektur* wird sich übertragen lassen.

Durch Vergleich mit (5, 9) und (5, 10) sehen wir, daß die Lösungen für $x < 0$ übereinstimmen, daß aber für $x > 0$ das W. K. B. den Faktor [ ] in (5, 10) nicht mit ergeben hat. Wir setzen

$$[e^{i\varphi(\mu)}\sqrt{1+e^{-2\pi\mu}}+e^{-\pi\mu}e^{2\pi\gamma i}] = B(\mu)\,e^{i\varepsilon}; \quad B \text{ und } \varepsilon \text{ reell} \qquad (6,9)$$

und müssen ε als Phasenkorrektur des W. K. B. ansprechen. Die nach der strengen Lösung verbesserten W. K. B.-Resultate sind dann — immer noch für das idealisierte Potential (5, 1) —

$$\psi_{x<0} = |x|^{-1/2}\cos\left(-\zeta(x,\mu)+\pi\gamma-\frac{\pi}{4}\right), \qquad (6,10)$$

$$\psi_{x>0} = B(\mu)\,|x|^{-1/2}\cos\left(\zeta(x,\mu)+\pi\gamma-\frac{\pi}{4}-\varepsilon\right). \qquad (6,11)$$

Wie schon bemerkt, ist (6, 10) mit (5, 9) und jetzt auch (6, 11) mit (5, 10) identisch. Für den R. E. kommt es auf die Amplitude $B(\mu)$ nicht an — wohl aber auf die Phase des cos in (6, 11).

Um die Formel (6, 10 · 11) auf beliebige Potentiale Φ mit Mulden zu übertragen und ihr die endgültige Gestalt zu geben, müssen wir noch drei Schritte ausführen:

1. Die Funktion

$$\zeta(x,\mu) = \int_0^x \sqrt{2\mu+\xi^2}\,\mathrm{d}\xi$$

[vgl. (6, 6. 8) und Definition von $\chi(x)$ als Phase] wird im allgemeineren Problem durch

$$\int_{r_0}^{r} \sqrt{\Phi(r')}\,\mathrm{d}r'$$

mit $\Phi(r_0) = \mathrm{Min}\,\Phi$ zu ersetzen sein, während (nach Kramers)

$$\pi\gamma = \int_{r_1}^{r_0} \sqrt{\Phi(r')}\,\mathrm{d}r'$$

sein muß. $|x|^{-\frac{1}{2}}$ entspricht offenbar $|\Phi|^{-1/4}$.

2. Wir haben die W. K. B.-Formeln (6, 7) und (6, 8) nur für $\mu > 0$ aufgestellt. Sie übertragen sich aber ebenso auf $\mu < 0$. Die Korrektur $\varepsilon(\mu,\gamma)$ können wir wieder (6, 9) entnehmen, wenn wir, wie es das W. K. B. vorschreibt, das Phasenintegral nur über Gebiete $\Phi > 0$ erstrecken[1]).

[1]) Aus dem entsprechenden Integral über $\Phi < 0$ berechnet sich angenähert der Amplitudenfaktor $B(\mu)$.

Diese Verallgemeinerungen einführend, haben wir

$$\mu < 0 \quad \psi_{r>r_3} = B(\mu)\,\Phi^{-1/4}\cos\Big(\int_{r_3}^{r}\sqrt{\Phi(r')}\,dr' + \pi\gamma - \frac{\pi}{4} - \varepsilon\Big), \tag{6,12}$$

$$\mu > 0 \quad \psi_{r>r_1} = B(\mu)\,\Phi^{-1/4}\cos\Big(\int_{r_0}^{r}\sqrt{\Phi(r')}\,dr' + \pi\gamma - \frac{\pi}{4} - \varepsilon\Big)$$

$$= B(\mu)\,\Phi^{-1/4}\cos\Big(\int_{r_1}^{r}\sqrt{\Phi(r')}\,dr' - \frac{\pi}{4} - \varepsilon\Big), \tag{6,13}$$

indem

$$\pi\gamma = \begin{cases} \int_{r_1}^{r_2}\sqrt{\Phi(r')}\,dr' & \text{im Fall } \mu < 0, \\ \int_{r_1}^{r_0}\sqrt{\Phi(r')}\,dr' & \text{im Fall } \mu > 0, \end{cases} \tag{6,14}$$

r_1, r_2, r_3 wie in Fig. 2; $\Phi(r_0) = \underset{r_2<r<r_3}{\text{Min}}\,\Phi$. γ wird wie $\int_{r_3}^{r}$ und $\int_{r_0}^{r}$ mit dem Planimeter bestimmt.

Jetzt bleibt noch

3. $\varepsilon(\mu,\gamma)$ aus der Definitionsgleichung (6, 9) zu berechnen.

$$B(\mu)\,e^{i\varepsilon} = e^{-\pi\mu}\,e^{i\varphi(\mu)}\,(\sqrt{1+e^{2\pi\mu}} + e^{(2\pi\gamma-\varphi)i}),$$

wo $\varphi(\mu)$ in (5, 11) definiert ist.

$\underline{\mu > 0}$. Wir setzen zur Abkürzung

$$\varepsilon' = \varepsilon - \varphi(\mu), \quad \pi\gamma' = \pi\gamma - \frac{\varphi}{2} \tag{6,15}$$

und haben

$$\operatorname{tg}\varepsilon' = \frac{\sin\pi\gamma'}{\sqrt{1+e^{2\pi\mu}} + \cos\pi\gamma'}, \tag{6,16}$$

(5, 11: 6, 15. 16) geben ε als Funktion von γ [Definition in (6, 14)] und $\mu\,(>0)$ [Definition in (6, 5)]. Es ist zweckmäßig

$$\delta' = \pi\gamma' - \varepsilon' \tag{6,17}$$

einzuführen, welche Größe in Fig. 8 als Funktion von $\pi\gamma'$ dargestellt ist, und zwar in μ-Intervallen 0,1.

Ebenso findet sich das Resultat für $\mu < 0$ eingetragen.

$\underline{\mu < 0}$. Zur Berechnung setzen wir

$$\delta = \pi\gamma - \varepsilon, \tag{6,18}$$

also $\delta' = \delta + \frac{1}{2}\varphi(\mu)$ nach (6, 19)

$$\left.\begin{aligned} -\delta &= \arg\{e^{\pi\gamma i} + e^{i(\varphi(u)-\pi\gamma)}\sqrt{1+e^{2\pi\mu}}\}, \\ \operatorname{tg}\delta' &= \operatorname{tg}\pi\gamma' \frac{\sqrt{1+e^{2\pi\mu}}-1}{\sqrt{1+e^{2\pi\mu}}+1}. \end{aligned}\right\} \qquad (6,19)$$

Man überzeugt sich leicht von der Symmetrie der Kurven $\delta'_{\mu=\text{konst}}$ um die Gerade $\delta' + \pi\gamma' - \frac{\pi}{2} = 0$. Die Korrektur ε ist den Kurven $\delta'_{\mu=\text{konst}}$ leicht zu entnehmen.

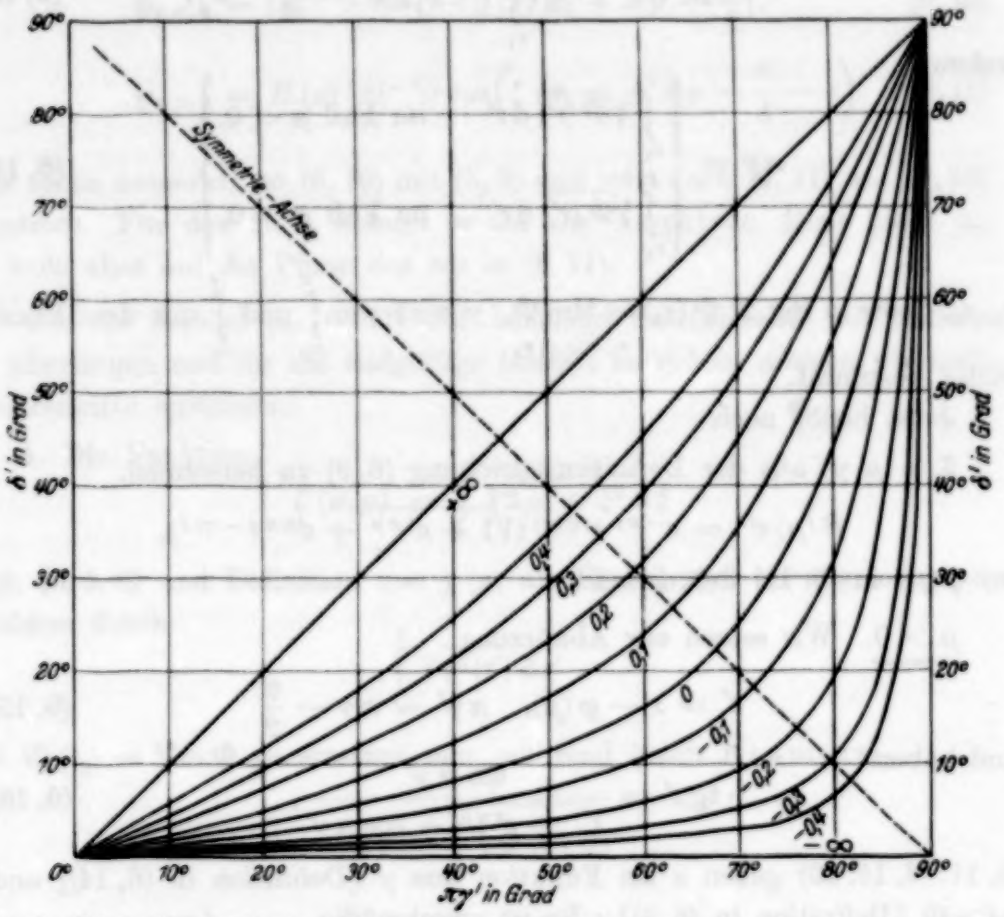


Fig. 8. Zeigt etwa bei festgehaltener Muldenform (d. h. $u = \text{konst}$; die u-Werte sind den Kurven beigefügt), wie die Phase der Wellenfunktion rechts der Mulde ($\approx \delta'$) mit derselben links ($\approx \pi\gamma'$) variiert. Für $u > 0{,}3$ sind die Kurven nahezu linear, für $u < -0{,}3$ ist δ' meistens konstant und springt stellenweise um π; $\delta'(\pi\gamma')$ ist eine ungerade Funktion.

Die Formeln (6, 12. 13. 14) nebst dem ε [vgl. 6, 15. 17)] (aus Fig. 7 und 8 abzulesen) stellen unser gewünschtes Resultat — korrigiertes W. K. B. — dar. In (6, 12. 13) können wir statt $\pi\gamma - \varepsilon$ nach (6, 18) kurz δ schreiben. Da stets $|\varphi(\mu)| < 0{,}15$ (in Bogenmaß; in Gradmaß $< 9^0$), können wir ferner für allgemeine Betrachtungen von φ absehen und haben

$\delta' \approx \delta$ (Fehler $< 4{,}5^0$), $\pi\gamma' \approx \pi\gamma$. Endlich ist bei $\mu < 0$ die für Streuung wichtige Größe δ_l (vgl. § 3) nahezu durch unser δ gegeben, denn $\int_{r_3}^{r} \sqrt{\Phi\,(r')}\,\mathrm{d}r'$ ist nahezu mit dem entsprechenden Integral des ungestörten Problems identisch und das $-\frac{\pi}{4}$ entspricht der Regel von Kramers.

§ 7. *Diskussion des Resultats. Anwendung auf Argon.*

Wir können — den Bemerkungen am Ende des vorigen Paragraphen zufolge — aus Fig. 8 direkt die gesuchte Phasendifferenz $\delta_l \approx \delta'$ entnehmen. Sie hängt, wie wir sehen, außerordentlich stark von der Größe μ ab, die ein Maß dür die Energie E ist: $\mu = 0$ entspricht der in (3,5) definierten Durchbruchsenergie E_0, bei der das im Atominnern gelegene Gebiet positiver kinetischer Energie Φ_0 mit dem äußeren Gebiet verschmilzt.

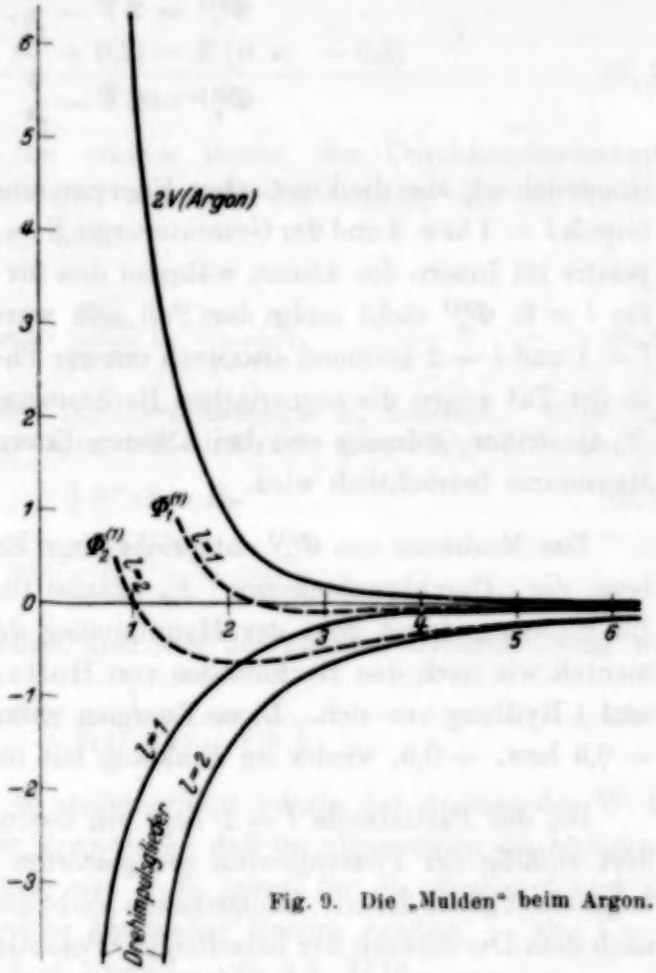


Fig. 9. Die „Mulden" beim Argon.

Wir bemerken, daß z. B. für $\mu = -0{,}4$ und $-0{,}3$ die Phase γ, welche die gestörte Welle im Atominnern gewinnt, praktisch ohne Einfluß auf unser δ_l ist: Die Potentialmulde ist dann noch „breit und tief" genug, damit die qualitativen Betrachtungen des § 3, I b gültig sind. Nur wenn der Phasengewinn γ zufällig sehr nahe gleich $\pi/2$ ist (virtueller Quantenzustand), wird nach Fig. 8 δ und damit die Streuung trotz der Potentialmulde beträchtlich.

Bei $\mu = +0{,}3$ andererseits ist praktisch jede Wirkung der Mulde verschwunden: δ ist nahezu gleich $\pi\gamma$ geworden. Unsere Figur lehrt uns

obendrein, in welcher Weise sich während des Durchbruchs durch die Mulde — also für μ zwischen $-0{,}3$ und $+0{,}3$ — der Phasengewinn im Innern beim Streuparameter δ_l bemerkbar macht. Das Energieintervall, welches dem Durchbruch, d. h. dem Anwachsen der Konstante μ von, sagen wir, $-0{,}3$ bis $+0{,}3$ entspricht, beträgt je nach den Verhältnissen etwa $^1/_2$ Rydberg oder auch wesentlich weniger.

Als Beispiel betrachten wir *Argon*. Das Potential des Atoms (nach Holtsmark) ist in Fig. 9 dargestellt, ferner sind gestrichelt die Funktionen

$$\Phi_1^{(1)} = 2V - \frac{2}{r^3},$$

$$\Phi_2^{(1)} = 2V - \frac{6}{r^2}$$

eingezeichnet, also die kinetischen Energien eines Elektrons mit dem Drehimpuls $l = 1$ bzw. 2 und der Gesamtenergie $E = 0$. Beide Funktionen werden positiv im Innern des Atoms, während dies für die entsprechende Funktion für $l = 3$, $\Phi_3^{(1)}$ nicht mehr der Fall sein würde. Nur die Partialwellen $l = 1$ und $l = 2$ kommen also nach unserer Theorie für den R. E. in Frage. In der Tat zeigen die numerischen Rechnungen von Holtsmark, daß der W. Q. *dritter* Ordnung erst bei höheren Energien jenseits des Ramsauer-Maximums beträchtlich wird.

Das Minimum von $\Phi_2^{(1)}$ entspricht einer Energie von etwa $-0{,}7$ Rydberg, die „Durchbruchsenergie" E_0 ist also für $l = 2$ gleich 0,7 Rydberg. Im Einklang damit geht der Hauptanstieg des W. Q. — sowohl experimentell wie nach den Rechnungen von Holtsmark — zwischen etwa 0,5 und 1 Rydberg vor sich. Diese Energien entsprechen μ-Werten von etwa $-0{,}3$ bzw. $+0{,}3$, wieder im Einklang mit unseren Vorstellungen.

Bei der Partialwelle $l = 1$ liegt ein besonderer Fall vor, insofern als dort zufällig der Phasengewinn der gestörten Welle im Atominnern sehr angenähert gleich 2π ist. Infolgedessen bleibt der W. Q. erster Ordnung auch nach dem Durchbruch der betreffenden Potentialmulde sehr klein. Diese — aus unserer Theorie natürlich nicht voraussehbare — Tatsache macht den R. E. noch ausgeprägter. Da der W. Q. nullter Ordnung wegen des kleinen Gewichtsfaktors sowieso sehr klein ist, wird der Gesamt-W. Q. praktisch durch die Partialwelle $l = 2$ erzeugt. Diesem Umstand ist es zu verdanken, daß unsere obige Diskussion des W. Q. zweiter Ordnung bereits praktisch den Verlauf des Gesamt-W. Q. angab.

§ 8. Die verschiedenen Partialwellen. Zusammenhang mit dem periodischen System.

Bei unserem Beispiel Argon war zufällig der W. Q. für $l = 1$ nahezu Null. Im allgemeinen muß jedoch das Verhältnis der verschiedenen Partialwellen zueinander berücksichtigt werden.

Zunächst ist klar, daß die Durchbruchsenergie um so niedriger liegt, je niedriger l ist. Sodann ist wesentlich die Breite des Energieintervalls, in dem der Durchbruch durch die Potentialmulde erfolgt, welches also etwa dem Anstieg der Größe μ von $-0{,}3$ bis $+0{,}3$ entspricht. Als Maß hierfür definieren wir

$$\beta = \frac{E(\mu = +0{,}3) - E(\mu = -0{,}3)}{E(\mu = 0)}. \tag{8,1}$$

Es kommt nämlich auf die *relative* Breite des Durchbruchintervalls (relativ zur Durchbruchsenergie) an, weil der Anstieg des $\sin\delta_l$ den Nenner k^2 überkompensieren muß.

Nun ist nach (6, 5)

$$\mu = \frac{\Phi^{(1)}_{\text{Min}}}{\sqrt{2\,\Phi''}} = \frac{E - E_0}{\sqrt{2\,\Phi''}}, \tag{8,2}$$

wenn man die Definition der Durchbruchsenergie E_0 beachtet. Wenn das Minimum von Φ am Punkt $r = r_0$ erreicht wird, so ist weiterhin größenordnungsmäßig

$$\tfrac{1}{2}\,\Phi''\,r_0^2 \approx E_0. \tag{8,3}$$

Daraus folgt

$$\beta = \frac{0{,}6 \cdot \sqrt{2\,\Phi''}}{E_0} \approx \frac{1}{\sqrt{E_0}\,r_0}.$$

Weiterhin ist sicher E_0 kleiner, aber von der gleichen Größenordnung wie $l(l+1)/r_0^2$. Folglich wird

$$\beta \gtrsim \frac{1}{\sqrt{l(l+1)}} \approx \frac{1}{l+\frac{1}{2}}. \tag{8,4}$$

Je größer also l, um so steiler erfolgt relativ der Anstieg des W. Q. Damit kommen wir zu der Vermutung, daß im allgemeinen *die höchsten l den ausschlaggebenden Beitrag zum R. E. geben, für die überhaupt noch im Atominnern ein Gebiet positiver kinetischer Energie existiert* — also $l = l_1$ und eventuell $l_1 - 1$ (oder $l_1 + 1$ und l_1; vgl. § 3, II b).

Die Partialwelle erster Ordnung wird im allgemeinen keinen R. E. hervorrufen, da δ_1 relativ zu langsam ansteigt. Sie kann im Gegenteil den R. E. sehr stören, indem sie den W. Q. bei kleinsten Energien stark vergrößerts, so daß das Hinzukommen des W. Q. zweiter (und eventuell höherer) Ordnung im Gesamt-W. Q. nicht zum Ausdruck kommt.

Bezüglich des Verhaltens der Partialwelle $l = 1$ besteht nun ein wesentlicher Unterschied zwischen Alkalien und Edelgasen. Bei den Alkalien reicht das Atompotential V noch sehr weit hinaus, die Funktion

$$\Phi_1^{(1)} = 2V - \frac{2}{r^3}$$

wird kaum negativ, sie hat eine äußerst flache Potentialmulde. Der W. Q. erster Ordnung wird daher schon bei sehr kleinen Energien außerordentlich groß und fällt dann — etwa wie $1/k^2$ — nach höheren Energien ab. In diesem Abfall verschwindet der Anstieg des Partial-W. Q. $l = 2$: die Alkalien zeigen *keinen* R. E. Dies trifft auch experimentell zu, ebenso wie die besondere Größe des W. Q. bei kleinsten Energien den Beobachtungen entspricht.

Bei den Edelgasen ist das Atompotential außen sehr klein, demgemäß hat bereits $\Phi_1^{(1)}$ eine ziemlich tiefe Mulde. Der Anstieg von δ_1 erfolgt daher nicht wesentlich früher als der von δ_2. Der — im wesentlichen von $l = 2$ herrührende — R. E. wird daher in diesem Fall nicht durch den Abfall des W. Q. $l = 1$ gestört und sogar eventuell durch einen Anstieg desselben unterstützt. De facto beginnt der Anstieg des W. Q. erster Ordnung bei den Edelgasen sogar noch etwas später, als man a priori voraussagen würde (vgl. die Kurve A_1 für Krypton, Fig. 10 und die Diskussion für Argon, § 7). Ob das zufällig ist oder auch im Atombau begründet liegt, läßt sich vorläufig nicht entscheiden. Aber auch ohne diesen besonderen Umstand ergibt sich aus unseren Erörterungen, daß Atome mit scharf abfallendem Potential im allgemeinen einen R. E. besitzen.

Das Fehlen des R. E. bei Helium erklärt sich daraus, daß dort für Elektronen mit $l \geqq 1$ im Atominnern kein Gebiet positiver kinetischer Energie existiert, hängt also mit der geringen Ordnungszahl zusammen.

Zusatz.

Zur Analyse der beobachteten Winkelverteilung $f(\vartheta)$ der Streuelektronen.

Die bisherigen Arbeiten über den R. E., sind von der folgenden Problemstellung ausgegangen: Gegeben sei das Potentialfeld eines Atoms. Gefragt wird, ob die diesem Potential entsprechenden δ_l den Gesamtwirkungsquerschnitt, wie er experimentell bestimmt worden ist oder gar die Winkelverteilung der Streuelektronen als Funktion der Energie k^2 des einfallenden Teilchens befriedigend wiedergeben. Da die Berechnung der $\delta_l(V)$ recht mühsam ist, muß es als ziemlich hoffnungslos erscheinen, durch Probieren mit variiertem V diejenigen δ_l zu finden, die der experimentellen Winkelverteilung wenigstens bei kleinen Geschwindigkeiten entsprechen; wegen großer Geschwindigkeiten vgl. die Arbeit von Henneberg.

Wir wollen aus diesem Grunde die Problemstellung teilweise umkehren und zunächst folgende Aufgabe lösen. Aus der beobachteten Winkelverteilung langsamer elastisch gestreuter Elektronen bestimmen wir diejenigen δ_l, welche in (2, 9) eingesetzt, diese Winkelverteilung am besten wiedergeben („δ_l-Analyse"). Hiernach ist es umgekehrt eine nach dem W. K. B. (§ 6) praktisch durchführbare Aufgabe, den Rückschluß auf das zu den δ_l gehörige Potential zu machen (vgl. Anmerkung am Schluß des Zusatzes). Dieser Prozeß entspricht dem Verfahren in der Optik, wo man nach der Mieschen Theorie von der Farbe kolloidaler Lösungen auf die Größe der als kugelsymmetrisch angenommenen Beugungsobjekte schließen kann.

Der Analyse wurden die ausführlichen Winkelmessungen von Ramsauer und Kollath[1]) zugrunde gelegt. Die Analyse wurde am Krypton durchgeführt. Im folgenden soll zunächst die verwendete Methode beschrieben werden.

Bezeichnen wir die beobachtete in atomare Einheiten umgerechnete Intensität mit J, und $4k^2J$ mit f, so gilt nach (2, 9)

$$f = 4k^2 J = \left| \sum (2l+1)\,(e^{2i\delta_l} - 1)\,P_l \right|^2. \tag{1}$$

Die Summation geht von $l = 0$ bis ∞.

Im Sinne der Methode der kleinsten Quadrate erhalten wir die beste Approximation, wenn wir verlangen

$$\int_{-1}^{+1} \left(f - \left| \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\,(e^{2i\delta_l} - 1)\,P_l \right|^2 \right)^2 \mathrm{d}x = \text{Min}, \tag{2}$$

wo $x = \cos\vartheta$, ϑ = Ablenkungswinkel[2]). In (1, 2) sind die Parameter δ_l zu variieren. Dies mathematische Problem läßt sich nur bei kleiner Zahl von Parametern lösen, also nur, falls die Summation bei etwa $l = 4$ abbricht. Dies entspricht aber nach § 3 etwa dem Bereich des R. E.

Wir entwickeln nach im Anhang zu beschreibenden Methoden einerseits f in eine Reihe nach Kugelfunktionen

$$f = \sum_{\nu=0}^{\infty} B_\nu P_\nu, \tag{3}$$

andererseits setzen wir die beim Ausquadrieren der rechten Seite von (1) entstehenden Produkte von zwei Kugelfunktionen ebenfalls in einfache Kugelfunktionen um, wobei sich ergeben möge:

$$\left| \sum_{0}^{4} (2l+1)\,(e^{2i\delta_l} - 1)\,P_l \right|^2 = \sum_{\nu=0}^{8} A_\nu(\delta_0 \ldots \delta_4)\,P_\nu. \tag{4}$$

Die A_ν hängen allerdings recht kompliziert von trigonometrischen Funktionen der δ_l ab. Es ist zweckmäßig, sie ein für allemal zu berechnen.

---

[1]) C. Ramsauer u. R. Kollath, Ann. d. Phys. **9**, 756, 1931; **12**, 529, 1932; **12**, 837, 1932.

[2]) Die Integration nach x, wo $\mathrm{d}x = \sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta$, gibt der Beobachtung unter $\mathrm{d}\vartheta$ das Gewicht $\sin\vartheta$. (1, 2) entspricht daher der Annahme, daß die Beobachtungsgenauigkeit unter dem Winkel ϑ proportional ist der zur Elektronenauffangung verfügbaren Zonenfläche, welche selbst proportional $\sin\vartheta\,\Delta\vartheta = \Delta x$ ist. Nimmt man hingegen *keine* Abhängigkeit von der Zonengröße an, so ist der Faktor $\sin\vartheta$ durch 1 zu ersetzen, alle Winkelelemente haben dann gleiches Gewicht. Die getroffene Wahl der Belegungsfunktion ist, obschon mathematisch besonders bequem, für das Resultat der Analyse praktisch nicht von Bedeutung.

Setzen wir (3) und (4) in (2) ein, so können wir den Orthogonalitätsschluß anwenden und haben

$$G(\delta_0 \dots \delta_4) = \sum_{\nu=0}^{8} \frac{(B_\nu - A_\nu)^2}{2\nu+1} = \text{Min.} \tag{5}$$

Da wir fünf Größen δ und neun Größen $A(\delta)$ haben, so sind die A nicht unabhängig voneinander. Die vier bestehenden Nebenbedingungen bezeichnen die Tatsache, daß nicht jede beliebige Funktion achten Grades in cos ϑ durch einen Ausdruck der Form (4) dargestellt werden kann. Beständen die Nebenbedingungen nicht, so wäre jedes A_ν einfach gleich dem betreffenden B_ν. Da sich die Nebenbedingungen nicht explizit aufstellen ließen, wurden nicht die A_ν unter Beachtung der Nebenbedingungen, sondern direkt die δ_l variiert. Um (5) zu befriedigen, wurde ein sukzessives Näherungsverfahren angewandt.

A. Aufstellung einer nullten Näherung δ_l^0. Um eine nullte Näherung δ_l^0 gewinnen zu können, setzen wir $\delta_4^0 = 0$ und bemerken, daß (4) an denjenigen Stellen besonders einfach wird, wo eine der Kugelfunktionen verschwindet. Wir versuchen daher (1) für die Nullstellen der ersten Kugelfunktionen zu befriedigen. Es entstehen Gleichungssysteme, die mit numerisch-graphischen Methoden lösbar sind. Die so gewonnene Lösung $\delta_0^0 \dots \delta_3^0$ ist aber noch sehr roh, denn statt der gleichmäßig alle ϑ betreffenden Forderung (2) ist (1) nur für gewisse ϑ befriedigt worden. Hinzu kommt, daß das aus (1) abgeleitete Gleichungssystem überbestimmt ist, so daß nur einigen der Relationen genügt werden kann.

B. Vorläufige Verbesserung der δ_l^0. Mit den nach A. bestimmten δ_l^0 berechnen wir $A_\nu(\delta_0^0 \dots \delta_4^0)$ und bilden nach (5) $G(\delta_0^0 \dots \delta_4^0)$. Wir variieren darauf die δ_l^0 so, daß das den stärksten Fehler abgebende A_ν^0 seinem B_ν besser angenähert wird. Meist kann man unmittelbar erkennen, welches δ_l^0 zu variieren zweckmäßig ist. Wenn dies auch keine konsequente mathematische Methode zur Lösung von (5) ist, so zeigt es sich doch, daß die nullte Näherung schon erheblich verbessert werden kann. Nach solcher Korrektur führt das strenge Verfahren C. rascher zum Ziel.

C. Systematisches Näherungsverfahren. Aus (5) folgt

$$\sum_{\nu=0}^{8} \frac{A_\nu}{2\nu+1} \frac{\partial A_\nu}{\partial \delta_l} = \sum_{\nu=0}^{8} \frac{B_\nu}{2\nu+1} \frac{\partial A_\nu}{\partial \delta_l} \qquad (l = 0 \dots 4). \tag{6}$$

Bei Zufügung einer Identität ergibt sich

$$\sum_{\nu=0}^{8} \frac{A_\nu - A_\nu^0}{2\nu+1} \frac{\partial A_\nu}{\partial \delta_l} = \sum_{\nu=0}^{8} \frac{B_\nu - A_\nu^0}{2\nu+1} \frac{\partial A_\nu}{\partial \delta_l}, \tag{7}$$

wo $A_\nu^0 = A_\nu(\delta_0^0 \dots \delta_4^0)$, $\delta_0^0 \dots \delta_4^0$ die nach B. verbesserte nullte Näherung bezeichnen. Es liegt im Sinne unseres Näherungsverfahrens, erstens

$$\frac{\partial A_\nu}{\partial \delta_l} \quad \text{durch} \quad \frac{\partial A_\nu^0}{\partial \delta_l}$$

zu ersetzen und zweitens zu entwickeln

$$A_\nu - A_\nu^0 = \sum_{\lambda=0}^{4} (\delta_\lambda - \delta_\lambda^0) \frac{\partial A_\nu^0}{\partial \delta_\lambda^0}.$$

Setzen wir noch zur Abkürzung

$$\sum_{\nu=0}^{8} \frac{B_\nu - A_\nu^0}{2\nu+1} \frac{\partial A_\nu^0}{\partial \delta_l^0} = C_l,$$

so liefert (7) das Gleichungssystem

$$\sum_{\lambda=0}^{4} (\delta_\lambda - \delta_\lambda^0)\, c_{\lambda l} = C_l \qquad (l = 0 \ldots 4). \tag{8}$$

Hierin ist

$$c_{\lambda l} = c_{l\lambda} = \sum_{\nu=0}^{8} \frac{1}{2\nu+1} \frac{\partial A_\nu^0}{\partial \delta_\lambda^0} \frac{\partial A_\nu^0}{\partial \delta_l^0}.$$

(8) ist ein lineares Gleichungssystem zur Berechnung der Korrektur $\delta_\lambda - \delta_\lambda^0$.

Zur Konvergenz des Verfahrens, welches man natürlich beliebig oft wiederholen kann, ist zu sagen, daß man es im allgemeinen zwei bis dreimal wiederholen muß, da oft genug das Fehlerquadrat (5) nach dem ersten Schritt noch beträchtlich kleiner wird.

Das Resultat einer solchen δ_l-Analyse für einige Energien der Beobachtungen von Ramsauer und Kollath an Krypton ist in Fig. 10 dargestellt. Die Größen $n_l \pi$ (n_l ganz), welche dem lim δ_l für $k^2 = 0$ entsprechen, sind dieser Analyse nicht zu entnehmen und kommen physikalisch in der Streuung nicht zum Ausdruck. Die Analyse ergibt daher nur die Größen $\Delta_l = \delta_l - n_l \pi$. Doch ist im Falle von Kr, wie wir der qualitativen Theorie und dem periodischen System entnehmen, sicher $n_l = 0$ für $l \geq 3$. Die Kurven zeigen, wie jedes Δ_l mit abnehmender Energie gegen Null strebt. Ist das Verschwinden hinreichend rasch, so bedeutet dies einen Ramsauereffekt für die betreffende Partialwelle. Ebenfalls im Einklang mit der Theorie ist Δ_0 noch länger groß als die anderen Δ_l. Unverständlich ist das kleine relative Maximum von δ_3. Nach unserer Theorie wäre ein monotones Verhalten zu erwarten gewesen. Es kommt in Frage, daß wir es mit einer Störung durch den Austausch oder einer besonders starken Polarisation zu tun haben. Auch das Pendeln von δ_4 von positiven zu negativen Werten hat schwerlich einen physikalischen Sinn.

Durch die Bestimmung derjenigen Δ_l, welche das Minimum des Fehlerquadrats (5) ergeben, haben wir ein Maß für die Anwendbarkeit der Streuformel (2, 9) auf die Ramsauerschen Experimente gewonnen.

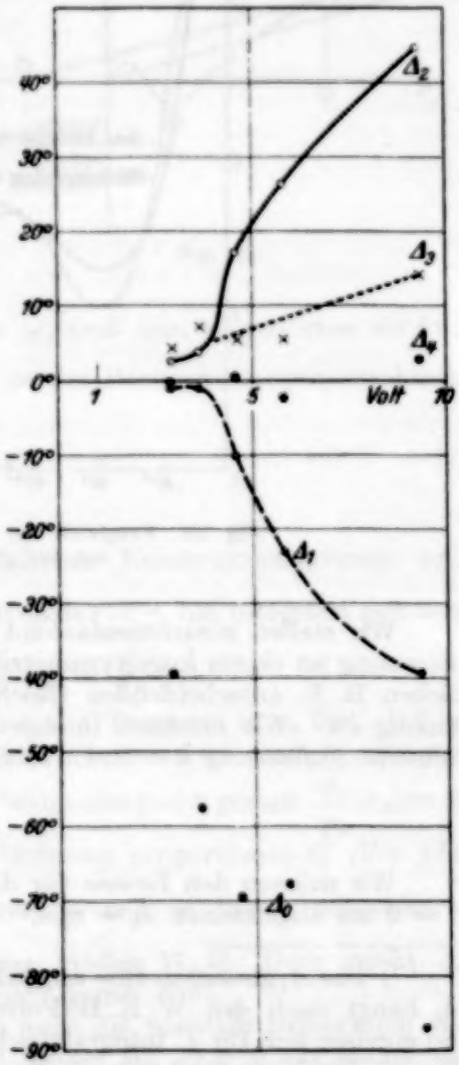


Fig. 10. Das Resultat der δ_l-Analyse am Krypton.

Bei den gerechneten Energien war es möglich, das Fehlerquadrat recht klein zu machen. Immerhin scheint das zulässige Maß von Abweichung schon überschritten zu sein. Fig. 11 zeigt die Annäherung der experimentellen Winkelverteilung bei 4,6 Volt (ausgezogen) durch den theoretischen Ausdruck (1) bei Verwendung der Δ_l aus Fig. 10 für diese Energie (gestrichelt). Der Anschluß der theoretischen Kurve ist im allgemeinen gut, im einzelnen zeigen sich deutliche Abweichungen, vor allem bei den Maxima und Minima der Streuung. Im Anhang III wird gezeigt, daß für Elektronen unterhalb von etwa 2 Volt keine befriedigende Approximation möglich ist.

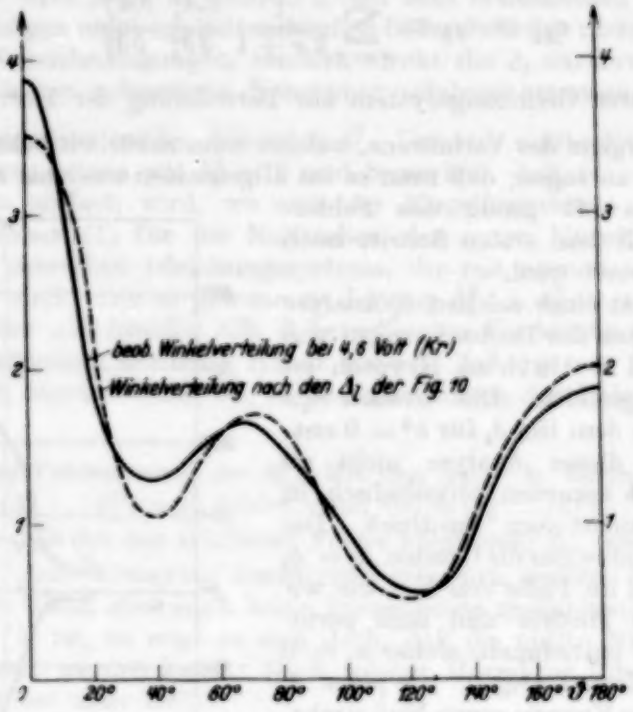


Fig. 11. Vergleich der experimentellen Winkelverteilung mit der „besten" theoretischen.

Wir stellen zusammenfassend fest, daß die Vorstellung einer elastischen Streuung an einem kugelsymmetrischen Potentialfeld[1]) in dem für den eigentlichen R. E. entscheidenden Geschwindigkeitsbereich im großen und ganzen richtig ist. Wir möchten in den Resultaten der δ_l-Analyse eine Bestätigung unserer Auffassung des R. E. erblicken.

Anhang I.

Wir müssen den Beweis für die Behauptung nachholen, daß auch im Fall $l = 0$ im allgemeinen $\delta_0 \to n_0 \pi$.

---

[1]) Die Δ_l gestatten eine angenäherte Berechnung des Atompotentials. Jedes δ_l hängt nach den W. K. B.-Formeln für die Phase (§ 6) mit V zusammen. So ergeben sich für V Integralgleichungen. Führt man eine approximative Auflösung durch, so folgt aus Δ_3 $(= \delta_3)$ ein r^{-4}-Gesetz für das Potential des Kr zwischen $r = 4$ und $r = 6$. Für kleinere r gilt etwa Fermipotential mit $Z \sim 36$.

Wir nehmen k^2 so klein, daß die Wellenlänge λ des ungestörten Elektrons groß gegen die ungefähre Größe des Atomradius r_0 ist. In dem Bereich, wo das starke Atompotential wirksam ist, d. i. zwischen Null und r_0, haben wir eine *kleine* Wellenlänge; ψ_0 hat schon bei mittelschweren Atomen mehrere Knoten zwischen 0 und r_0, d. h. einem gegen $\lambda = 2\pi/k$ kleinen Bereich. Wir scheiden drei Fälle.

1. $\frac{\psi_0'}{\psi_0}(r_0) < 0$, d. h. die Tangente an ψ_0 in r_0 trifft die r-Achse in einem Punkt rechts von r_0. Die Wellenfunktion selbst weicht kaum von dieser Tangente ab, da $V \approx 0$ für $r > r_0$ und $k^2 \ll 1$, so daß $|\psi_0''| \ll 1$ ist. Daher hat ψ_0 einen Knoten in einem Punkte $r_1 > r_0$. Ist ψ_0'/ψ_0 nicht nahe Null, so ist r_1 von der Größenordnung r_0, also $r_1 \ll \lambda$ (vgl. Fig. 12). Offenbar gibt aber $2\pi\frac{r_1}{\lambda}$ die

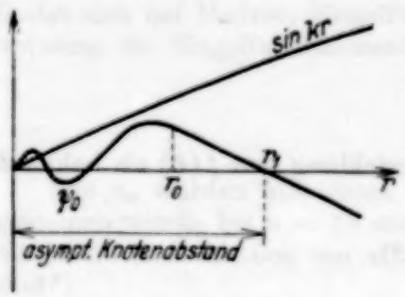


Fig. 12.

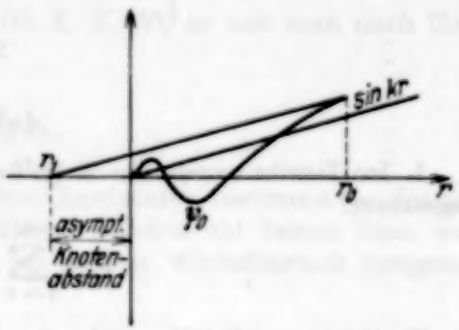


Fig. 13.

Phasendifferenz Δ_0 zwischen dem gestörten ψ_0 und dem ungestörten $\sin kr$; also $\Delta_0 = \delta_0 - n_0\pi = 2\pi\frac{r_1}{\lambda} = kr_1$. Dann ist der Partialwirkungsquerschnitt $l = 0$ proportional

$$\frac{\sin^2\delta_0}{k^2} = r_1^2,$$

d. h. endlich für $k \to 0$.

2. $\frac{\psi_0'}{\psi_0}(r_0) > 0$. Wir wenden ein ähnliches Konstruktionsprinzip an. Wir denken uns, die Gleichung $\psi'' + k^2\psi = 0$ nach $r < r_0$ hin integriert mit den Anfangsbedingungen

$$\psi(r_0) = \psi_0(r_0) \quad \text{und} \quad \psi'(r_0) = \psi_0'(r_0).$$

Wieder stellt man durch Vergleich von ψ mit der Tangente in r_0 fest, daß ψ einen Knoten in einem Punkte r_1 haben wird (wir lassen jetzt auch negatives r zu), wo $|r_1|$ von der Größenordnung r_0 ist. Wenn also nicht gerade $\frac{\psi_0'}{\psi_0}(r_0) \approx 0$ ist, so wird auch jetzt der W. Q. nullter Ordnung proportional r_1^2 (Fig. 13).

3. $\frac{\psi_0'(r_0)}{\psi_0(r_0)} \approx 0$. Knoten und Bauch von ψ und ψ_0 liegen benachbart. Wir haben einen virtuellen Zustand und einen großen W. Q. Doch strebt Δ_0 nur in einem singulären Fall mit $k^2 \to 0$ nicht gegen Null.

Wir können aus unseren Betrachtungen noch die wichtige Bemerkung ableiten, daß der W. Q. nullter Ordnung fast immer für $k^2 = 0$ ein Maximum zeigen wird. Da nämlich dieser W. Q. proportional r_1^2 ist, so haben wir das

Verhalten von $r_1(k)$ zu untersuchen. Nach den Oszillationssätzen nimmt $r_1(k)$ mit wachsendem k ab. Daher wächst der W. Q. nur dann, wenn $r_1(0) < 0$ ist. $r_1 < 0$ ist aber um so unwahrscheinlicher, je größer r_0 ist, weil die Tangente an ψ_0 im Punkt r_0 in einem kleinen Winkelraum gelegen sein muß (Fig. 14, die schraffierte Fläche).

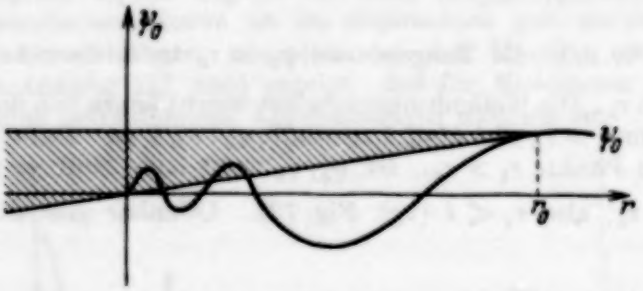


Fig. 14.

Anhang II.

1. Im Zusatz wurde die Kugelfunktionsentwicklung von $f(\vartheta)$ als bekannt angesehen:

$$f = \sum_{\nu=0}^{8} B_\nu P_\nu(\cos\vartheta).$$

Zur Bestimmung der B wurden zwei Methoden verwandt.

a) Methode von Gauß. Zur Berechnung von

$$\frac{2}{2\nu+1} B_\nu = \int_{-1}^{+1} f(x) P_\nu(x)\,\mathrm{d}x, \qquad (x = \cos\vartheta)$$

beachten wir, daß f der Theorie nach (§ 3) vom Grad 8 angenommen werden kann. Dann ist B_ν dargestellt als Integral über ein Polynom vom höchstens 16. Grade. Die Integration von Polynomen bis zum 17. [$= (2n-1)$-ten] Grad ist auf die vom Grad 9 ($= n$) zurückführbar, und zwar ergbit sich (vgl. Heine, Kugelfunktionen **2**, 4, 1881 oder Hobson, Theory of Spherical and Ellipsoidal Harmonics, S. 81, Cambridge 1931)

$$\int_{-1}^{+1} P_\nu(x) f(x)\,\mathrm{d}x = \sum_{m=1}^{9} f(a_m) P_\nu(a_m) \cdot A_m, \qquad \text{(II, 1)}$$

wo $a_1 \ldots a_9$ die Nullstellen des analysierenden Polynoms P_9 sind und

$$A_m = \frac{1}{P_9'(a_m)} \int_{-1}^{+1} \frac{P_9(x)}{x - a_m}\,\mathrm{d}x.$$

Um viele Kurven rasch zu analysieren, empfiehlt es sich zunächst die Produkte $P_\nu(a_m) \cdot A_m$ zu bilden. $f(a_m)$ ist aus den Beobachtungen zu interpolieren. Die leicht zu bildenden Linearkombinationen (1) ergeben sofort die gewünschten Koeffizienten. In der Literatur sind die A_m für das Polynom P_9 nicht angegeben, wohl aber die für P_7. Mit P_7 als analysierendem Polynom können wir B_0 bis B_6 angenähert berechnen. Die so bestimmten B_0 bis B_6 stimmten sehr gut mit den nach b) gewonnenen.

b) Zurückführung auf harmonische Analyse. In Ermangelung eines Kugelfunktionsanalysators (d. h. eines Instruments, welches nach einfachem Umfahren der zu analysierenden Funktion direkt die B angibt) kann man etwas umständlicher auch mit einem harmonischen Analysator zum Ziel kommen. Da ϑ nur das Intervall 0 bis π durchläuft, ist $f(\vartheta)$ in eine reine cos-Reihe entwickelbar

$$f(\vartheta) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \cos n\,\vartheta.$$

Stellt man dann $\cos n\,\vartheta$ durch Kugelfunktionen dar (das hierzu notwendige Integral

$$\int_0^{\pi} P_\nu(\cos\vartheta)\cos n\,\vartheta \sin\vartheta\,\mathrm{d}\,\vartheta$$

findet sich bei Heine, Kugelfunktionen Bd. I, S. 89), so hat man nach Umordnung die Kugelfunktionsentwicklung

$$f = \sum_{\nu=0}^{\infty} B_\nu P_\nu.$$

Die a_n wurden mit einem harmonischen Analysator bestimmt[1]). Im allgemeinen wurde bis $n = 10$ analysiert. Höher zu gehen hat keinen Sinn, weil durch die Beobachtung nur elf Ordinaten im ganzen Winkelbereich festgelegt sind[2]).

Anhang III.

Aufstellung einer Identität (vgl. S. 614).

Wir denken uns wie im Zusatz Formel (4) das Intensitätsquadrat

$$f = \Big|\sum_{0}^{S} (2l+1)\,(e^{2i\delta_l} - 1)\,P_l\Big|^2$$

ausgeführt[3]), ohne indes die entstehenden Produkte von zwei Kugelfunktionen nach einfachen Kugelfunktionen zu entwickeln. Sei ϑ beliebig ($0 \leq \vartheta < \pi/2$) und bilden wir $f(\vartheta) - f(\pi - \vartheta)$, so fallen offenbar alle Kugelfunktionsprodukte heraus, deren Indexsumme gerade ist, d. h.

$$D(\vartheta) = f(\vartheta) - f(\pi - \vartheta) = c_1 P_0 P_1 + c_2 P_0 P_3 + c_3 P_1 P_2 + c_4 P_2 P_3. \quad \text{(III, 1)}$$

Indem wir diese Formel auf vier verschiedene ϑ anwenden, entsteht ein inhomogenes Gleichungssystem (links wird der beobachtete Wert für f eingesetzt). Die Lösungsdeterminante verschwindet aber, da $P_0 P_3$ als Linearkombination von $P_0 P_1$ und $P_1 P_2$ darstellbar ist. Damit das Gleichungssystem eine Lösung hat, müssen auch diejenigen Determinanten verschwinden, welche bei Ersetzung einer Spalte durch die linke Seite zu bilden sind. Daher ergibt sich eine (und

---

[1]) Für die Überlassung harmonischer Analysatoren (System Henrici-Coradi bzw. Mader-Stärzl) bin ich den Herren Prof. Geh.-Rat Faber und Gerlach zu großem Dank verpflichtet.

[2]) Allerdings sind die Beobachtungen Mittelwerte der Streuung über Winkelintervalle bekannter Breite.

[3]) Wir nehmen $\delta_4 = 0$ an, um einfachere Verhältnisse zu haben.

nur eine) Relation zwischen den Intensitäten für vier willkürliche Winkel ϑ_i ($i = 1 \ldots 4$, $0 \leq \vartheta_i < \pi/2$) und den zugehörigen $\pi - \vartheta_i$. Das Experiment zeigt Abweichungen von dieser Relation[1]), welche das Verschwinden eines gewissen Ausdrucks der Form

$$d = b_1 D(\vartheta_1) + b_2 D(\vartheta_2) + b_3 D(\vartheta_3) + b_4 D(\vartheta_4) \quad \text{(III, 2)}$$

verlangt. Die Abweichung von Null ist in Fig. 15 dargestellt, und zwar ist der Wert von (III, 2) dargestellt, ausgedrückt in Prozenten des Betrages der Summe derjenigen Glieder von (III, 2), welche mit d gleiches Vorzeichen haben. Die Kurven (für Argon und Krypton nach den genannten Experimenten) zeigen für kleine und große Energien erhebliche Abweichungen an. Wir sehen hieran, daß unterhalb von 2 Volt die Streuung nicht die unserer Theorie entsprechende Form hat. Andererseits ist die Relation in dem Intervall, in dem die Analyse vorgenommen wurde, befriedigend erfüllt. Die Abweichungen bei Energien oberhalb 5 Volt lassen sich wohl darauf zurückführen, daß die Identität δ_4 nicht berücksichtigt. Dies gibt aber bei kleiner Energie nach § 3 keinen Grund ab, wo überhaupt die hohen Partialwellen fehlen sollten. Es ist anzunehmen, daß hier der Elektronenaustausch, den wir vernachlässigten, die Streuung entscheidend beeinflußt.

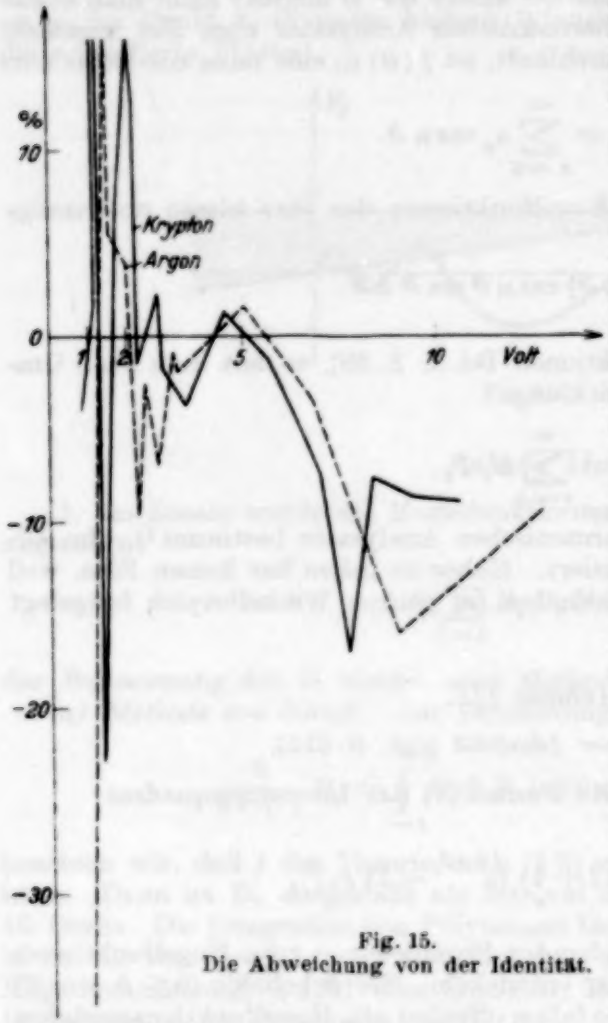


Fig. 15.
Die Abweichung von der Identität.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. A. Sommerfeld, danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit, ihm und besonders Herrn Dr. H. Bethe für Ratschläge und Diskussionen. Schließlich bin ich der *Studienstiftung* zu Dank verpflichtet.

[1]) Die Relation wurde gerade für die Ramsauerschen Beobachtungswinkel aufgestellt.

(Aus dem Forschungsinstitut der AEG).

Magnetische Hysteresis bei Wechselstrommagnetisierung.

Von **Edel-Agathe Neumann** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Mai 1933.)

Es wird nach dem Vorhandensein eines „Nachwirkungseffektes" an Hysteresisschleifen hoher Maximalinduktion (12 bis 16 Kilogauß) bei Wechselstrommagnetisierung von 50 Hertz gefragt. Die punktweise aufgenommenen Schleifen werden nach rechnerischer Beseitigung des Wirbelstromeinflusses mit den ballistisch gemessenen statischen Kurven verglichen. An unlegiertem Eisen wird der Effekt in Gestalt einer Schleifenverbreiterung gefunden. Eine 4%ige Eisen-Siliciumlegierung zeigt keinen meßbaren Effekt.

I. Einleitung.

Der Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist der Einfluß der Feldänderungsgeschwindigkeit auf magnetische Vorgänge, insbesondere auf die Leistungsverluste durch Hysteresis.

Im allgemeinen ist man gewohnt, die Hystereseverluste in ferromagnetischen Materialien als unabhängig von der Geschwindigkeit anzusehen, mit der ein Magnetisierungszyklus durchlaufen wird. Das heißt, daß sich die Hystereseverluste V_H bei einer mit der Frequenz f wechselnden Magnetisierung in der Form $V_H = H \cdot f$ darstellen lassen, wobei H den Energieverlust durch Hysteresis bei quasistatischem Durchlaufen eines Zyklus bedeutet. Bei kleinen Induktionsamplituden hat nun Jordan[1]) abweichend hiervon einen Zusatzverlust gefunden, für den er die Bezeichnung „magnetischer Nachwirkungsverlust" eingeführt hat. Nach seiner Ansicht ist dies kein bloßer Name, sondern er erhält durch eine bis in den Grundmechanismus der Erscheinung gehende Analogie mit der elastischen[2]) und dielektrischen[3]) Nachwirkung einen physikalischen Sinn. Für die vorliegende Untersuchung spielt dieser Grundmechanismus keine Rolle. Hier soll nur versucht werden, bei höheren Magnetisierungen den Einfluß der Erscheinung auf die Gestalt der Magnetisierungskurve und damit die Leistungsverluste zu ermitteln.

---

[1]) H. Jordan, Elektr. Nachr.-Techn. **1**, 7, 1924.
[2]) E. Wiechert, Wied. Ann. **50**, 335, 546, 1893.
[3]) K. W. Wagner, Ann. d. Phys. (4) **40**, 815, 1913; Elektrot. ZS. **34**, 1279, 1913; Arch. f. Elektrot. **2**, 371, 1914.

Nimmt man die Schleife bei Wechselstrommagnetisierung auf, so liefert der Flächenwert die Gesamtverluste, enthält also den „reinen" Hystereseverlust, den Wirbelstrom- und den Nachwirkungsverlust. Hält man sich an die bisher übliche Aufteilung in Hysterese- und Wirbelstromverlust, so hat man den Verlust, der übrig bleibt, wenn man bei der Wechselstrommagnetisierungsschleife den Wirbelstromeinfluß rechnerisch beseitigt hat, als „Wechselstromhystereseverlust" zu bezeichnen und von dem „Gleichstromhystereseverlust" zu unterscheiden. In diesem Sinne kann man von einer Frequenzabhängigkeit der Hystereseverluste sprechen.

Untersuchungen über diese Frequenzabhängigkeit sind schon früher, insbesondere von Kaufmann und seinen Schülern, gemacht worden[1]). Dabei ging man von der Annahme aus, daß die Erscheinung um so deutlicher hervortreten würde, je höher man die bei der Beobachtung benutzte Frequenz wählte. Insbesondere ist W. Neumann[2]) bis zu Frequenzen von etwa 2500 Hertz hinaufgegangen und hat tatsächlich auch bei einer 50%igen Nickel-Eisenlegierung guter magnetischer Weichheit (Koerzitivkraft 0,8 Oersted) ein merkliches Zurückbleiben der Magnetisierung hinter den statischen Werten beobachten können. Ein von ihm untersuchter „schwedischer Bandstahl", Eisen mit einem geringen Kohlenstoffzusatz, zeigte nur einen sehr kleinen Effekt. Die Frequenzabhängigkeit der Hysteresis ist also von Material zu Material verschieden. Es hatte sich nun gelegentlich gezeigt, daß unlegiertes Eisen eine außerordentlich starke Nachwirkung hat, so daß eine Untersuchung der Erscheinung an derartigem Material wegen ihrer Größe besonders aussichtsreich erschien. Nach den Untersuchungen von Hermann[3]) an diesen Materialien über die Frequenzabhängigkeit der Anfangspermeabilität setzt der Einfluß der Nachwirkung schon bei den kleinsten Frequenzen (etwa 1 Hertz) sehr stark ein, um dann mit wachsender Frequenz nur langsam zuzunehmen. Dieser Umstand legte es nahe, sich auf kleine Frequenzen zu beschränken. Das bringt zudem in experimenteller Hinsicht eine gewisse Erleichterung mit sich. Aus praktischen Gründen wurde daher 50 Hertz gewählt.

Die Meßmethode war die gleiche wie sie W. Neumann[4]) angewendet hat. Es wurde einerseits die statische Magnetisierungskurve ballistisch gemessen, andererseits die bei der Frequenz 50 Hertz auftretende Schleifen-

[1]) W. Kaufmann, ZS. f. Phys. **5**, 316, 1921; W. Kaufmann u. E. Pokar, Phys. ZS. **26**, 597, 1925.

[2]) W. Neumann, ZS. f. Phys. **51**, 355, 1928.

[3]) P. C. Hermann, demnächst ZS. f. Phys.; vgl. auch Vortrag auf der Pysikertagung in Bad Elster 1931.

[4]) W. Neumann, l. c.

form durch punktförmige Aufnahme mittels einer Kontaktvorrichtung nach dem Prinzip von Joubert ermittelt.

II. Ermittlung der statischen Magnetisierungskurve.

Prinzipiell wäre es richtig gewesen, die statischen Kurven mit einem Fluxmeter aufzunehmen, denn es besteht natürlich bei einer sehr starken magnetischen Nachwirkung die Gefahr, daß die Voraussetzung für das richtige Arbeiten des üblichen ballistischen Galvanometers (Impuls abgeklungen ehe das Instrument merklich aus der Ruhelage entfernt) nicht eingehalten werden könnte. Durch Verwendung eines ballistischen Galvanometers mit besonderen Zusatzgewichten und dementsprechend hoher Eigenschwingungsdauer konnte jedoch ein etwaiger Fehler, der übrigens, seiner Herkunft entsprechend, den gesuchten Effekt keinesfalls vortäuschen, sondern nur (scheinbar) verringern konnte, klein gehalten werden. Die ballistisch ermittelte Kurve ist also nahezu gleich der statischen Magnetisierungskurve.

III. Ermittlung der dynamischen Magnetisierungskurve.

A. Messung.

Als Beobachtungsmoment diente die Unterbrechung eines Dauerkontaktes (s. Fig. 1), derart, daß vorher die zu messende Wechselspannung über $K_1 K_3$ an dem Kondensator C_3 lag, nach der Unterbrechung C_3 über $K_4 K_2$ mit dem Elektrometer E verbunden war. Das Elektrometer wurde also nach einigen Umdrehungen auf den der Stellung der Bürste F_3 entsprechenden Momentanwert der Spannung aufgeladen.

1. Die Kontaktvorrichtung. Die Kontaktvorrichtung war der schwierigste Teil des Aufbaues. Folgende Konstruktion erwies sich als zweckmäßig: Auf schwerer, stabiler Metallgrundplatte saß in kräftigem Lager die Achse, die einerseits elastisch mittels Gummischlauch mit der Achse des die Wechselspannung liefernden

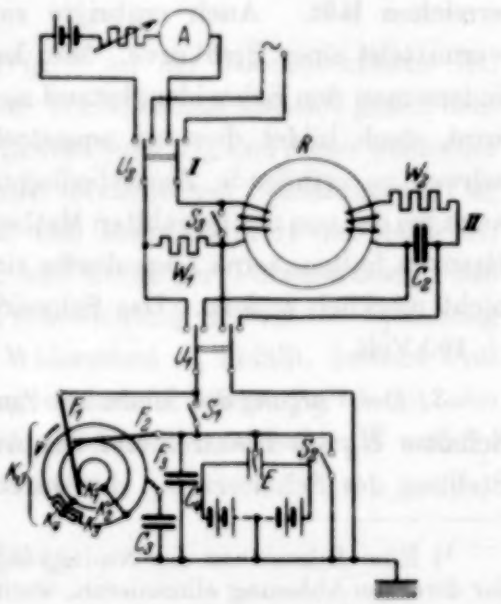


Fig. 1. Schaltung zur punktweisen Aufnahme der Hysteresiskurve bei Wechselstrommagnetisierung.

Generators verbunden war, andererseits die kollektorartige Kontaktvorrichtung trug. Diese hatte einen Durchmesser von 63 mm. K_1 und K_2 waren Schleifringe der üblichen Art mit Bürsten. K_3 und K_4 bestanden aus Silber, das einen besonders niedrigen Kontaktdruck benötigt, weil hier nicht wie bei K_1 und K_2 die zuverlässige Kontaktgabe durch beliebige Vergrößerung der Kontaktfläche sichergestellt werden konnte. Hier erwies sich ferner die Blattfederform der Bürste als unzweckmäßig, weil sich bei ihr zu leicht die Lage der Feder ändern kann. Es bewährte sich eine Konstruktion, bei der der Kontaktteil der Bürste durch eine starke Schraubenfeder radial gegen den Kollektor gedrückt, und durch eine sorgfältig ausgearbeitete Führung jede Beweglichkeit in anderer als radialer Richtung unterbunden wurde. Der Kontaktteil der Bürste bestand aus einem Kupfer-Wolframzylinder mit zur Kollektorachse paralleler Achse, der sich wegen der Härte des Materials nicht abschliff. Die Kontaktgabe erfolgte also mit weitgehender Annäherung längs eines mathematischen Geradenstückes. Der Halter der Bürste saß an einer verstellbaren Kreisscheibe, deren Peripherie die Teilung trug, an der die genaue Phasenlage der Unterbrechung ermittelt wurde.

2. *Das Elektrometer.* Das Elektrometer (Edelmannsches Fadenelektrometer) wurde lediglich als Vergleichsinstrument benutzt. Das bot den großen Vorteil, daß man auf Konstanz von Empfindlichkeit und Nullage verzichten konnte, die sich bei Steigerung der Empfindlichkeit nur schwer erreichen läßt. Auch erübrigte sich eine Umrechnung der Ausschläge vermittelst einer Eichkurve. Man kann diese Umrechnung auch umgehen, indem man den Schneidenabstand so wählt, daß die Eichkurve eine Gerade wird, doch bildet dies bei angestrebter Höchstempfindlichkeit eine sehr schwer zu erfüllende Zusatzbedingung[1]). Selbstverständlich mußte sich auch bei der von uns gewählten Methode das Kriechen des Fadens in mäßigen Grenzen halten, seine Lage durfte sich während der Dauer einer Ablesung nicht merklich ändern. Das Schneidenpotential des Elektrometers betrug $\pm$ 100 Volt.

3. *Der Vorgang der Messung.* Zunächst wurde bei nach rechts gelegtem Schalter U_2 am Elektrometer der Ausschlag beobachtet, der, je nach der Stellung des Schalters U_1, der durch die Einstellung von F_3 bestimmten

[1]) Eine Inkonstanz der Nullage läßt sich natürlich auch bei der Methode der direkten Ablesung eliminieren, wenn man den Nullpunkt jedesmal mit abliest. Dies war jedoch bei unserer Messung wegen der großen Empfindlichkeit des Instruments oft nicht möglich; Nullpunkt und Endpunkt des Ausschlages ließen sich häufig nicht gleichzeitig ins Blickfeld bringen.

Momentanspannung an dem in den Primärkreis geschalteten Normalwiderstand oder an der im Sekundärkreis liegenden Kapazität entsprach. Dann wurde bei Linksstellung beider Schalter U_1 und U_2 der Gleichstrom im primären Probenkreis mit Hilfe des Regelwiderstandes reguliert, bis das Elektrometer wieder den vorher beobachteten Ausschlag zeigte. Der Strom, den das Gleichstromamperemeter dann anzeigte, war je nach der vorherigen Stellung des Schalters U_1 entweder direkt gleich dem gesuchten Momentanwert $\mathfrak{J}_1$ des Magnetisierungsstromes oder gleich dem gesuchten Momentanwert $\mathfrak{E}_c$ der an der Kapazität im Sekundärkreis liegenden Spannung, dividiert durch die Größe des Normalwiderstandes.

B. Auswertung.

Die momentane Feldstärke $\mathfrak{H}(\alpha, t)$ (in Oersted) an der Blechoberfläche berechnet sich aus der momentanen Primärstromstärke $\mathfrak{J}_1$ (in Ampere), der primären Windungszahl N_1 und der Länge l (in Zentimeter) des Magnetisierungsweges nach der Formel

$$\mathfrak{H}(\alpha, t) = \frac{0{,}4\,\pi N_1}{l}\mathfrak{J}_1.$$

Eine Korrektion wegen der sekundärseitigen Belastung erwies sich als vernachlässigbar.

Wir führen für die unten folgende Tabelle 1 die Bezeichnung $M = \frac{0{,}4\,\pi N_1}{l}$ ein.

Der zugehörige Momentanwert $\mathfrak{B}(\alpha, t)$ an der Blechoberfläche ist, wenn man zunächst von dem Einfluß der Wirbelströme absieht, gleich dem Momentanwert der mittleren Induktion in der Probe, $\overline{\mathfrak{B}}_t$, und dieser wiederum ist in erster Annäherung dem gemessenen momentanen Spannungswert $\mathfrak{E}_c$ proportional. Denn $\mathfrak{E}_c$ ist proportional dem Momentanwert des zeitlichen Integrals über den Sekundärstrom $\mathfrak{J}_2$, und unter der Voraussetzung, daß die an den Enden der sekundären Probewicklung induzierte Spannung im wesentlichen über den Ohmschen Widerstand w_2 abfällt, besteht Proportionalität zwischen dieser Spannung und dem Strom $\mathfrak{J}_2$, damit also zwischen den zeitlichen Integralen beider Größen, d. h. zwischen $\overline{\mathfrak{B}}$ und $\mathfrak{E}_c$. Bedingung für diese Proportionalität ist also

$$\frac{1}{\omega C} \ll w_2.$$

Um diese Bedingung möglichst weitgehend zu erfüllen, wählten wir bei $w_2 = 10000\ \Omega$ für C Kapazitäten von 10 bis 20 μF. Bei höheren Frequenzen

kann man mit kleineren Kapazitäten und infolgedessen mit praktisch verlustfreien Glimmerkondensatoren arbeiten. Die hier benutzten Kondensatoren hatten einen merklich endlichen Verlustwiderstand, der in der Berechnung des genauen Zusammenhanges zwischen der Spannung $\mathfrak{E}_c$ und der mittleren Induktion $\overline{\mathfrak{B}}$ mitberücksichtigt wurde.

Es gilt genau

$$-N_2 q \frac{\partial \overline{\mathfrak{B}}}{\partial t} = \mathfrak{J}_2 w_2 + \mathfrak{E}_c$$

(N_2 Sekundärwindungszahl, q Eisenquerschnitt). Bezeichnet R_v den Verlustwiderstand des benutzten Kondensators, so ist

$$\mathfrak{E}_c = \frac{1}{C} \int \left(\mathfrak{J}_2 - \frac{\mathfrak{E}_c}{R_v} \right) \mathrm{d}\, t,$$

woraus folgt

$$\overline{\mathfrak{B}}_t - \overline{\mathfrak{B}}_{t_1} = -\frac{w_2 C}{N_2 q} \mathfrak{E}_{c,t} - \frac{1}{N_2 q} \left(1 + \frac{w_2}{R_v} \right) \int_{t_1}^{t} \mathfrak{E}_c \, \mathrm{d}\, t.$$

Wir formen diesen Ausdruck so um, daß er die bei der Messung unmittelbar abgelesenen Größen explizite enthält. Diese sind der Strom $\frac{\mathfrak{E}_c}{w_1}$ und die Ablesung ξ an dem mit der Kontaktfeder F_3 verbundenen Teilkreis. Nennen wir dessen Umfang $2\pi d$, so ist, da mit 50 periodigem Wechselstrom gearbeitet wurde und der verwendete Generator sechspolig war.

$$\mathrm{d}\, t = \frac{3}{50 \cdot 2\pi d} \mathrm{d}\, \xi.$$

Wir bezeichnen die zu zwei aufeinanderfolgenden Nulldurchgängen der Spannung $\mathfrak{E}_c$ gehörigen Teilkreisablesungen mit ξ_1 und ξ_2, so daß gilt

$$\mathfrak{E}_{c,\,\xi_2} = \mathfrak{E}_{c,\,\xi_2} = 0, \qquad \overline{\mathfrak{B}}_{\xi_1} = -\overline{\mathfrak{B}}_{\xi_2}.$$

Dann ergibt sich als die gesuchte Formel

$$\overline{\mathfrak{B}}_t = -\frac{w_1 w_2 C}{N_2 q} \cdot \frac{\mathfrak{E}_{c,t}}{w_1}$$

$$+ \frac{3}{50 \cdot 2\pi d} \frac{w_1}{N_2 q} \left(1 + \frac{w_2}{R_v} \right) \left\{ \frac{1}{2} \int_{\xi_1}^{\xi_2} \frac{\mathfrak{E}_c}{w_1} \mathrm{d}\, \xi - \int_{\xi_1}^{\xi} \frac{\mathfrak{E}_c}{w_1} \mathrm{d}\, \xi \right\}.$$

Gehen wir zu technischen Einheiten über, so erhalten wir

$$\overline{\mathfrak{B}}_t = -A_1 \frac{\mathfrak{E}_c}{w_1} + A_2 \left\{ \frac{1}{2} \int_{\xi_1}^{\xi_2} \frac{\mathfrak{E}_c}{w_1} \mathrm{d}\, \xi - \int_{\xi_1}^{\xi} \frac{\mathfrak{E}_c}{w_1} \mathrm{d}\, \xi \right\}$$

mit

$$A_1 = \frac{10^8 w_1 w_2 C}{N_2 q}$$

und

$$A_2 = \frac{3 \cdot 10^8}{50 \cdot 2\pi d} \frac{w_1}{N_2 q}\left(1 + \frac{w_2}{R_e}\right).$$

Um nun auf den wahren Wert $\mathfrak{B}(\alpha, t)$ der Induktion an der Blechoberfläche zu kommen, hat man an $\overline{\mathfrak{B}}_t$ die Wirbelstromkorrektion anzubringen, die man durch Unterteilung der Probe in möglichst dünne Bleche von vornherein niedrig halten muß, da sie nur näherungsweise bestimmbar ist. Sie ergibt sich rechnerisch dadurch, daß bei Verfolgung der Maxwellschen Beziehungen die Ortsabhängigkeit der Feldstärke im Blech sich in einer nicht linearen Differentialgleichung zweiter Ordnung ausdrückt, die mit Hilfe der Randbedingungen: Feldstärke an der Blechoberfläche bekannt, in der Blechmitte aus Symmetriegründen auf einen Extremalwert — approximativ lösbar ist[1]). Wir berücksichtigen zwei Glieder dieser Approximation, nämlich

$$A_3 \mu^2 \frac{\partial \mathfrak{H}_a}{\partial t} \quad \text{mit} \quad A_3 = \frac{4\pi \cdot 10^{-9}}{3} \chi \alpha^2$$

und

$$A_4 \mu^3 \frac{\partial^2 \mathfrak{H}_a}{\partial t^2} \quad \text{mit} \quad A_4 = \frac{32\pi^2 10^{-18}}{15} \chi^2 \alpha^4,$$

die zu dem oben angegebenen Wert von $\overline{\mathfrak{B}}_t$ hinzugefügt werden müssen, damit sich das gesuchte $\mathfrak{B}(\alpha, t)$ ergibt. Es bedeutet hierin μ die differentielle Permeabilität $\frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial \mathfrak{H}}$, wie sie der ohne Wirbelstromkorrektion aufgetragenen Kurve entnommen wird, χ das spezifische Leitvermögen des Materials in $\frac{\text{Siemenszentimeter}}{\text{cm}^2}$ und α die Blechdicke in Zentimeter.

Die Zahlenwerte der benutzten Konstanten sind unten in Tabelle 1 zusammengestellt, soweit sie für die einzelnen Messungen verschieden waren. Für alle Messungen gemeinsam waren folgende Werte:

$$2\pi d = 40{,}7 \text{ cm},$$
$$w_1 = 0{,}498\ \Omega,$$
$$w_2 = 10030\ \Omega.$$

Ferner war bei allen Messungen die Länge des Magnetisierungsweges gleich, denn die Proben waren aus Blechringen von 6,5 cm Außen- und 4,0 cm Innendurchmesser geschichtet. Daraus ergab sich

$$l = 16{,}19 \text{ cm}.$$

[1]) Durchführung der Rechnung siehe W. Neumann, l. c.

IV. Die Proben.

Untersucht wurden zwei Proben aus unlegiertem Eisen (Probe 1 und 2), und ferner eine Probe aus legiertem Eisen (Fe + 4% Si) (Probe 3), an dem ein wesentlich geringerer Effekt zu erwarten war. In Tabelle 1 sind die Konstanten der Probe zusammengestellt.

Tabelle 1.

Probe Nr.	χ	q cm²	a cm	N_1	N_2	C [1] μF
1	$1{,}01 \cdot 10^5$	1,806	0,00764	209	147	23,75
2	$1{,}01 \cdot 10^5$	0,824	0,00523	206	150	12,25
3	$1{,}73 \cdot 10^4$	1,340	0,01165	208	150	23,75

Probe Nr.	R_p Ω	A_1	A_2	A_3	A_4	M
1	17 800	$4{,}46 \cdot 10^4$	$4{,}32 \cdot 10^3$	$1{,}68 \cdot 10^{-5}$	$3{,}36 \cdot 10^{-10}$	16,22
2	34 800	$4{,}95 \cdot 10^4$	$7{,}89 \cdot 10^3$	$7{,}86 \cdot 10^{-6}$	$7{,}42 \cdot 10^{-11}$	15,99
3	17 830	$5{,}90 \cdot 10^4$	$5{,}71 \cdot 10^2$	$6{,}68 \cdot 10^{-6}$	$5{,}33 \cdot 10^{-11}$	16,15

Alle Proben waren durch eine geeignete Glühbehandlung in einen magnetisch möglichst weichen Zustand gebracht worden, in dem die Materialien erfahrungsgemäß die stärkste Nachwirkung zeigen. Daß magnetische Optimaleigenschaften erreicht wurden, war allerdings nach der starken Walzbehandlung, die zur Erreichung genügend geringer Blechstärken nötig gewesen war, nicht zu erwarten.

V. Diskussion der Meßergebnisse.

Die Ergebnisse der Messung sind in Fig. 2, 3, 4 wiedergegeben. Zum Teil wurden die Schleifen um den vollen Zyklus herumgemessen, die in den dritten und vierten Quadranten gehörigen Punkte wurden stets in den ersten und zweiten mit eingezeichnet. Die scheinbare Streuung der Meßpunkte an Probe 1 (Fig. 2) beruht auf einer leichten Asymmetrie der betreffenden Schleife, die aber für das gefundene Untersuchungsergebnis ohne Bedeutung ist. Bei der Probe 2 (Fig. 3), bei der auch die

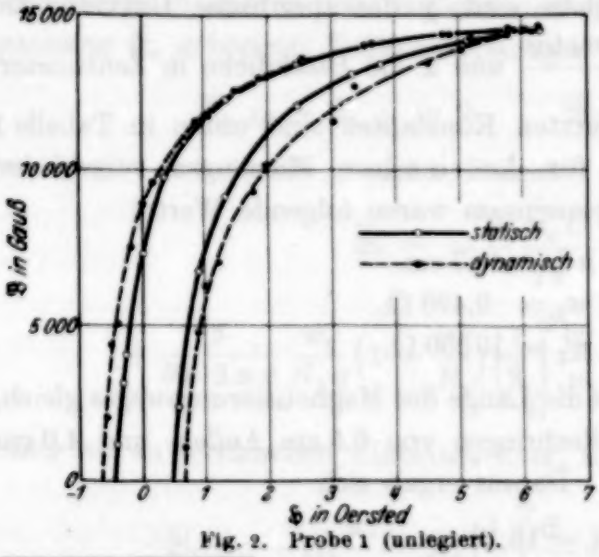


Fig. 2. Probe 1 (unlegiert).

[1]) Mit einem möglichen Fehler von 0,2 μF.

statische Kurve voll ausgemessen wurde, zeigte sich bei ihr sowohl als auch bei der dynamischen Kurve praktisch keine Asymmetrie.

Die Abweichungen der Kurven an ihren Spitzen liegen in der Größenordnung von 1% in $\mathfrak{B}$, fallen also in die durch den möglichen Fehler in C bedingten Grenzen der Meßgenauigkeit.

Der gefundene eigentliche Effekt hat eine solche Größenordnung, daß die erwähnten Fehler ihn nicht berühren. An den steilen Teilen der

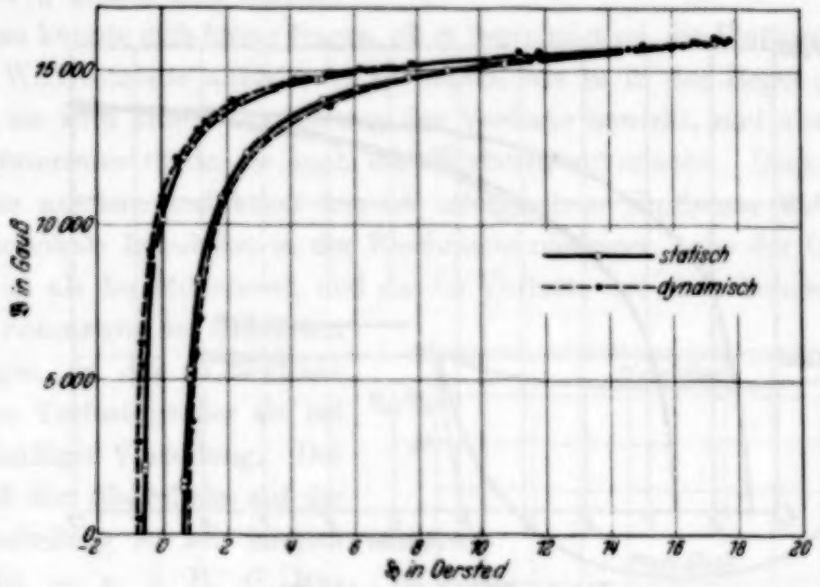


Fig. 3. Probe 2 (unlegiert).

Kurve spielen diese außerdem keine Rolle mehr, und gerade hier zeigen sich große Unterschiede zwischen den untersuchten Materialien, dem reinen Eisen einerseits, dem legierten andererseits, deren Richtung auch durch eine von unseren Untersuchungen ganz unabhängige Tatsache bestätigt wird.

Bei Wechselstrommagnetisierung (der Frequenz f) pflegt man die gesamten zur Induktionsamplitude B gehörigen Leistungsverluste V in der Form

$$V = \eta \cdot B^n \cdot f + \zeta B^2 f^2 \qquad (1)$$

darzustellen. Sie sind der Messung unmittelbar zugänglich, können aber andererseits auch mittelbar bestimmt werden. Dazu hat man den Hystereseverlust (erstes Glied) aus einer statischen Magnetisierungskurve zu entnehmen (er ist gleich dem Flächeninhalt der Kurve multipliziert mit der Frequenz f) und den Wirbelstromverlust (zweites Glied), der unter Benutzung der allgemeinen Gleichungen für das elektromagnetische Feld

für eine gegebene Induktionsamplitude, Blechstärke und spezifische elektrische Leitfähigkeit berechenbar ist, zuzuschlagen. Andererseits liefert die Gleichung

$$\frac{V}{f} = \eta B^a + \zeta B^2 f \tag{2}$$

ein Mittel an die Hand, um rein experimentell eine Auftrennung der Energieverluste in frequenzabhängige und nicht frequenzabhängige durchzuführen[1]). Es ist nun eine bekannte Tatsache, daß die auf beiderlei Weise bestimmten

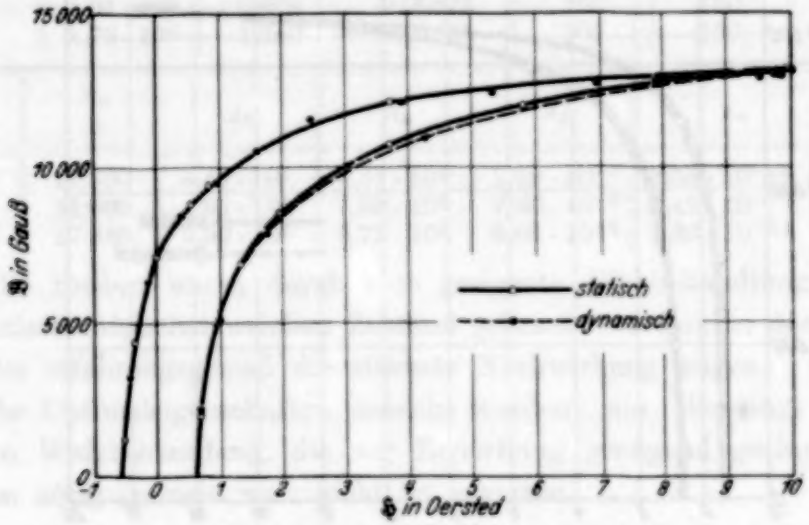


Fig. 4. Probe 3 (Fe + 4% Si).

Verluste weder insgesamt noch in den Einzelteilen übereinstimmen[2]). Die Unterschiede in den Gesamtverlusten können z. B. bei einer mittleren Induktionsamplitude von etwa 10000 Gauß bei dem sogenannten Transformatoreneisen (Fe + 4% Si) bis 10% betragen, und zwar liegen die Verhältnisse so, daß die unmittelbare Messung der Verluste den größeren Wert ergibt. Bei unlegiertem Eisen haben sich noch wesentlich größere Unterschiede gezeigt. Zur Erklärung dieser Diskrepanz hat man verschiedene Möglichkeiten herangezogen.

---

[1]) Siehe z. B. E. Gumlich, Leitfaden der magnetischen Messungen. Braunschweig 1918. S. 155 ff..

[2]) Die Ermittlung nach Gleichung (2) stößt dabei insofern auf Schwierigkeiten, als die Messungen die Abhängigkeit der Größe $\frac{V}{f}$ von der Frequenz meistens gar nicht in der zu erwartenden Geradenform ergeben, sondern als eine schwach gewölbte Kurve.

Spooner[1]) meint, daß die gemessene Leitfähigkeit des Materials durch die Fremdstoffe an den Kristallkorngrenzen so viel niedriger ausfällt als die Leitfähigkeit eines über die Blechdicke reichenden einzelnen Kornes, daß bei der Berechnung der Wirbelstromverluste nicht ihr Wert eingesetzt werden dürfte. Dem widerspricht aber die Tatsache, daß auch für den Einkristall Leitfähigkeitsmessungen vorliegen und Werte ergeben haben, die von denen an Polykristallen praktisch nicht abweichen, während zur Erklärung der Größe des Verlustunterschiedes die Leitfähigkeit sogar um 100% größer sein müßte.

Man konnte sich ferner fragen, ob es berechtigt sei, die Flußverdrängung durch Wirbelströme außer acht zu lassen, wie es in der Regel geschieht. Durch sie wird eine Vergrößerung der Verluste bewirkt, und zwar sowohl der Hysteresisverluste als auch der Wirbelstromverluste. Denn eine bestimmte mittlere Induktion kommt infolge ihres Einflusses so zustande, daß die lokale Induktion in der Blechmitte niedriger, nahe der Oberfläche höher ist als der Mittelwert, und da die Verluste mit einer höheren als der ersten Potenz von der Induktion abhängen, ist der so bewirkte mittlere Verlust größer als bei gleichmäßiger Verteilung. Der Einfluß der Blechdicke auf die Flußverteilung ist seit langem bekannt — s. z. B. G. Benischke, Die Wissenschaftlichen Grundlagen der Elektrotechnik[2]), S. 304. Die dieser Stelle entnommene Fig. 5 gibt ihn für 100periodigen Wechselstrom bei 2,0, 1,0 und 0,5 mm Blechdicke wieder. Da aber die übliche Meßfrequenz bei 50 Perioden, die übliche Blechdicke meist noch unterhalb 0,5 mm (bei 0,35 mm) liegt, so ist ersichtlich, daß auch hierdurch Zusatzverluste von der angegebenen Größenordnung in keiner Weise erklärt werden können.

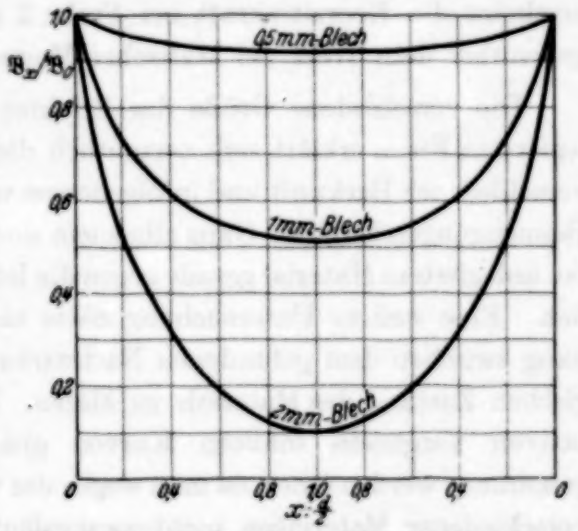


Fig. 5. Relative Kraftliniendichte als Funktion des Verhältnisses Tiefe x : halbe Plattendicke $\frac{d}{2}$.

Nach diesem hätte allerdings bei uns auch beim legierten Eisen ein Effekt zu beobachten sein müssen, wenn auch ein viel kleinerer als beim

[1]) Th. Spooner, Properties and Testing of Magnetic Materials 1927, S. 25ff.
[2]) Berlin, Julius Springer, 1922.

unlegierten Eisen. Wie aus Fig. 4 hervorgeht, hat sich nichts gezeigt, was über die Meßfehlergrenzen hinausgeht. Vermutlich liegt dies doch an der bereits oben besprochenen Tatsache, daß bei Nachwirkung die ballistisch aufgenommene Kurve nicht streng mit der statischen übereinstimmt, sondern um ein Geringes breiter ausfällt, so daß der relativ kleine Effekt sich der Beobachtung entzogen hat.

In voller Übereinstimmung mit den obigen Überlegungen stehen nun aber unsere Ergebnisse am unlegierten Eisen (Fig. 2 und 3), d. h. sie zeigen mit großer Deutlichkeit, insbesondere durch die Größe des gefundenen Effektes, daß die angezogenen Erklärungsmöglichkeiten nicht in Betracht kommen. Die bessere Leitfähigkeit unlegierten Eisens ist bei den Untersuchungen durch verminderte Blechdicke ausgeglichen, und die Wirbelstromeffekte sind (N. B. mit Einschluß der Flußverdrängung) durch die Korrektionsrechnung erfaßt worden.

Der Flächeninhalt der dynamischen Kurve ist bei Probe 2 um 22%, bei Probe 1 sogar um 46% größer als der der statischen. Entsprechend erscheint die Koerzitivkraft bei Probe 2 um 30%, bei Probe 1 um 50% gegenüber dem Wert bei statischer Magnetisierung vergrößert.

Die verschiedene Größe des Effektes für die beiden Proben aus unlegiertem Eisen erklärt sich vermutlich daraus, daß es sich um Materialien verschiedener Herkunft und infolgedessen verschiedenen Gehaltes an kleinen Beimengungen handelt. Ganz allgemein sind die magnetischen Eigenschaften bei unlegiertem Material gerade gegen die letzten Beimenungen sehr empfindlich. Eine weitere Untersuchung hätte also insbesondere den Zusammenhang zwischen dem gefundenen Nachwirkungsverhalten und dem metallurgischen Zustand des Materials zu klären. Zur Durchführung eines quantitativen Vergleichs müßten Kurven gleicher Induktionsamplitude aufgenommen werden (oder, da man wegen der verschiedenen Magnetisierbarkeit verschiedener Materialien nicht zwangsläufig auf die Induktionsamplitude als Vergleichsgrundlage geführt wird, mit irgendeiner anderen festgehaltenen Größe).

Die Kurvenverbreiterung ist offenbar durch ein *zeitliches* Zurückbleiben der Induktion hinter der Feldstärke hervorgerufen. Es erscheint deshalb angebracht, von magnetischer Nachwirkung zu sprechen. Die durch die Kurvenverbreiterung gegebenen zusätzlichen Verluste wären in diesem Sinne als Nachwirkungsverluste zu bezeichnen.

An weiteren Untersuchungen, die auch bezwecken sollen, der Deutung der Erscheinung näherzukommen, sind außer den bereits erwähnten beab-

sichtigt: Die Ausdehnung der Messung auf niedrigere Frequenzen, ferner vor allen Dingen die ballistische Verfolgung des zeitlichen Induktionsverlaufs nach Anlegen der Feldstärke in einem einzelnen Punkt der Magnetisierungskurve, wobei also das Messen der ganzen Hysteresisschleife verlassen wird.

Die vorliegende Untersuchung wurde im Forschungsinstitut der AEG ausgeführt. Herr Dr. J. Pfaffenberger hat sie durch vielfache wertvolle Anregungen unterstützt. Ich möchte ihm dafür meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Anmerkung bei der Korrektur. Durch einen freundlichen Hinweis, den ich Herrn Prof. Dr. Salinger verdanke, konnte ein Versehen in der Auswertung der Messungen behoben werden.

Die freien Radikale der organischen Chemie.

Quantentheoretische Beiträge zum Problem der aromatischen und ungesättigten Verbindungen. IV[1]).

Von **Erich Hückel** in Stuttgart.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Mai 1933.)

Das Auftreten freier Radikale mit dreiwertigem C und zweiwertigem N ist an das Vorhandensein aromatischer und ungesättigter Substituenten an diesen Atomen geknüpft. Dies wird dadurch erklärt, daß bei der Dissoziation *der* Verbindungen, aus denen die Radikale entstehen, die Substituenten in eine ebene Anordnung übergehen. Dadurch können die vor der Dissoziation in ihrer Resonanzwechselwirkung „gegeneinander abgeriegelten" „Doppelbindungselektronen" der an dasselbe Atom gebundenen Substituenten in Resonanzwechselwirkung treten. Dies bedeutet einen erheblichen Energiegewinn, der einen großen Teil der normalerweise zur Dissoziation notwendigen Arbeit deckt. Es wird der Begriff der „statischen" und „kinetischen Bindungsbeanspruchung" eingeführt. Für dreiwertiges C wird untersucht, wie die statische Bindungsbeanspruchung von den Substituenten abhängt. Schließlich werden die Einflüsse diskutiert, die für die absolute Lage des Dissoziationsgleichgewichts maßgebend sind. In Lösung erweist sich dabei die mit der Dissoziation verknüpfte Änderung des Phasenvolumens des Lösungsmittels als wesentlich.

Inhaltsübersicht.

I. Einleitung und Problemstellung. Begrenzung des Themas.
II. Konstitution und Dissoziationsenergie. Bindungsbeanspruchung.
  A. Vorbereitendes über die Valenzen des C-Atoms.
  B. Die Konstitution des Hexaphenyläthans und Triphenylmethyls. Die Dissoziationsenergie des Hexaphenyläthans.
  C. Der monomolekulare Zerfall. Statische und kinetische Bindungsbeanspruchung.
  D. Abhängigkeit der Dissoziationsenergie (und damit statischen Bindungsbeanspruchung) von den aromatischen und aliphatischen Substituenten substituierter Äthane. Bemerkungen über teilweise ungesättigt substituierte Radikale mit dreiwertigem C und das Tetraphenylmethan.
  E. Bemerkungen über Radikale mit zweiwertigem Stickstoff.
III. Die absolute Lage des Dissoziationsgleichgewichts.
  A. Das Dissoziationsgleichgewicht im Gaszustand.
  B. Das Dissoziationsgleichgewicht in Lösung.
Anhang.
  A. Bestimmung des Resonanzintegrals für $[p]_A$-Elektronen aus den Hydrierungswärmen des Benzols.
  B. Statistische Behandlung des Einflusses der Raumversperrung auf das Dissoziationsgleichgewicht in Lösung.

---

[1]) E. Hückel, ZS. f. Phys. **70**, 204, 1931 (I); **72**, 310, 1931 (II); **76**, 628, 1932 (III). Im folgenden als I, II, III zitiert.

Berichtigung zu III: In der Übersicht S. 636 lies unter IVa, dritte Spalte, überall: „einfach" (statt abwechselnd „dreifach" und „einfach").

1. Einleitung und Problemstellung. Begrenzung des Themas.

Während im allgemeinen freie Radikale, d. h. Atomgruppen mit freier Valenz, keine chemisch stabilen Verbindungen darstellen, sind in der organischen Chemie seit der Entdeckung des Triphenylmethyls durch Gomberg (1900) bestimmte freie Radikale bekannt, welche sich zwar durch große Reaktionsfähigkeit auszeichnen, aber dennoch als stabile Stoffe (in Lösung) existieren; stabil in dem Sinne, daß sie bei Ausschluß mit ihnen reagierender Stoffe beständig sind.

Insbesondere treten solche freien Radikale mit „dreiwertigem" C und „zweiwertigem" N auf[1]). Sie werden aber nur bei bestimmter Natur der am C- bzw. N-Atom gebundenen Substituenten beobachtet. So sind z. B. die freien Radikale CH_3 und NH_2 als chemisch stabile Stoffe nicht bekannt[2]). In allen Fällen, wo freie Radikale als chemisch stabile Stoffe bekannt sind, trägt das C- bzw. N-Atom mit freier Valenz aromatische oder ungesättigte Substituenten. Es ist daher wohl als sicher anzusehen, daß dieses eine notwendige Bedingung für das Auftreten stabiler freier Radikale ist.

Daß z. B. CH_3 oder $C(CH_3)_3$ als stabile Radikale nicht zu erwarten sind, ist leicht durch die energetischen Verhältnisse zu erklären. Will man etwa CH_3 durch Dissoziation des C_2H_6 erhalten, so ist dazu die Trennungsarbeit einer aliphatischen C—C-Bindung erforderlich. Unter der Annahme, daß die „Bindungskonstante" der C—C-Bindung größenordnungsmäßig mit der Trennungsarbeit übereinstimmt[3]), wäre also die Dissoziationsarbeit von der Größenordnung 70 kcal/Mol. Das ist unter normalen Bedingungen so groß gegen die Energie der Temperaturbewegung, daß das Gleichgewicht ganz auf der Seite des C_2H_6 liegen wird. Entsprechende Verhältnisse sind z. B. bei der Dissoziation des Hydrazins gemäß

$$N_2H_4 \rightleftarrows 2\,NH_2$$

zu erwarten.

Anders aber liegen, wie die Experimente zeigen, die energetischen Verhältnisse bei Radikalen mit aromatischen bzw. ungesättigten Substituenten.

---

[1]) Auf Radikale mit „einwertigem" O gehen wir nicht ein.

[2]) Dabei sehen wir von den besonderen Bedingungen, unter denen Paneth die Existenz des CH_3-Radikals nachweisen konnte, ab. F. Paneth u. W. Hofeditz, Ber. d. D. Chem. Ges. **62**, 1335, 1929.

[3]) Die Folgerungen, die Rice und Mitarbeiter aus ihren Versuchen über Trennungsarbeiten gezogen haben, scheinen uns zu unsicher. F. O. Rice, W. R. Johnston u. B. L. Evering, Journ. Amer. Chem. Soc. **54**, 3529, 1932.

Z. B. dissoziiert das Hexaphenyläthan in Lösungen teilweise zu Triphenylmethyl:

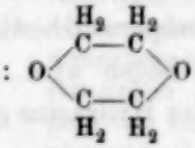
$$(C_6H_5)_3C{-}C(C_6H_5)_3 \rightleftarrows 2\,C(C_6H_5)_3.$$

(Im Dampfzustande sind diese Verbindungen ihres geringen Dampfdruckes, bzw. ihrer Zersetzlichkeit bei höheren Temperaturen wegen nicht zu untersuchen.) Wie Ziegler[1]) u. a. gezeigt haben, gehorcht diese Dissoziation in den verschiedensten Lösungsmitteln über ein sehr weites Konzentrationsintervall mit geringen Abweichungen dem Massenwirkungsgesetz. Es handelt sich um ein wahres Dissoziationsgleichgewicht. Ziegler[2]) bestimmte ferner die Dissoziationswärme Q durch Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Dissoziationskonstanten K[3]) auf Grund der Gleichung

$$K = A e^{-\frac{Q}{RT}},$$

worin A als temperaturunabhängig angesehen wird. Er fand für Q Werte, die in den verschiedensten Lösungsmitteln nur wenig voneinander abweichen und zwischen 10,5 und 12 kcal/Mol schwanken[4]). Demgegenüber variiert die Größe A etwa im Verhältnis 1 zu 16. Es sind also für K individuelle (durch die Unterschiede von A gemessene) Einflüsse vorhanden, welche nicht auf Unterschiede in Q zurückzuführen sind. Die folgende Tabelle

Tabelle 1.

Lösungsmittel	K in Mol/Liter	Q in kcal/Mol	A in Mol/Liter
Propionitril: C_2H_5CN	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	11,1	$3{,}0 \cdot 10^{4}$
Benzoesäureäthylester: $C_6H_5COOC_2H_5$	1,67	12,0	19,5
Azetophenon: $C_6H_5COCH_3$	1,70	11,5	8,5
Dioxan: 	2,5	11,6	15
Brombenzol: C_6H_5Br	3,7	11,5	19
Äthylenbromid: $C_2H_4Br_2$	3,9	11,4	16
Benzol: C_6H_6	4,1	11,3	14,5
Chloroform: $CH(Cl)_3$	6,9	10,5	6
Schwefelkohlenstoff: CS_2	19,2	11,0	49

[1]) K. Ziegler, Ann. d. Chem. **473**, 179, 1929.

[2]) K. Ziegler, l. c.

[3]) K ist gegeben durch $K = \frac{c_1^2}{c_3}$, wo c_1 bzw. c_3 die Konzentrationen des Triphenylmethyls und Hexaphenyläthans sind, gemessen in Mol/Liter.

[4]) Nach freundlicher persönlicher Mitteilung von Herrn Prof. Ziegler ist es möglich, daß die Werte um ein geringes (Größenordnung 1 kcal) zu klein sind.

gibt eine Übersicht über die von Ziegler gefundenen Werte von K und Q, sowie über die daraus berechneten Werte von A in den verschiedenen Lösungsmitteln. Der Reihenfolge der Konstanten K entspricht *nicht* die umgekehrte Reihenfolge der Q-Werte, was bei vom Lösungsmittel unabhängigem A gelten würde.

Die Dissoziationswärme der C—C-Bindung im Hexaphenyläthan ist hier viel kleiner als die Trennungsarbeit einer C—C-Bindung etwa im Äthan. Die Tatsache, daß Q in den verschiedensten Lösungsmitteln so wenig verschieden ist, läßt den Schluß zu, daß die geringen Werte von Q auf die Konstitution des Hexaphenyläthans und Triphenylmethyls selbst zurückzuführen sind, und nicht etwa auf eine spezifische Wechselwirkung zwischen den Substituenten und dem Lösungsmittel.

Neuerdings hat Ziegler[1]) am Hexaphenyläthan auch durch besondere Methoden (Abfangreaktionen) die Geschwindigkeit des monomolekularen Zerfalls und deren Temperaturabhängigkeit bestimmt. Er fand in Chloroform als Aktivierungswärme bei 0° etwa 19 kcal/Mol; und als Aktionskonstante die Größenordnung 10^{13} sec^{-1}, also die für monomolekulare Zerfälle übliche. In Toluol ergaben sich hiervon nur wenig abweichende Werte.

Das Hexaphenyläthan ist infolge der außerordentlichen experimentellen Schwierigkeiten, welche derartige Untersuchungen mit den chemisch sehr empfindlichen freien Radikalen bieten, bisher das einzige freie Radikal mit „dreiwertigem" C, bei dem das Dissoziationsgleichgewicht in seiner Temperaturabhängigkeit untersucht worden ist. Über die Abhängigkeit der die Dissoziationskonstante bestimmenden Größen Q und A von der Struktur verschiedener freier Radikale mit dreiwertigem C ist daher leider noch nichts bekannt. Vielmehr hat man bisher nur qualitative Regeln über die „Dissoziationsfähigkeit" verschieden konstituierter Verbindungen in freie Radikale. Bei den symmetrisch aromatisch substituierten Äthanen lautet die Regel, daß im allgemeinen im gleichen Lösungsmittel die Dissoziation in die Monomeren um so stärker ist, je umfangreicher die am „dreiwertigen" C-Atom gebundenen aromatischen Substituenten sind. Für die symmetrisch

[1]) Die Zahlenangaben entnahm ich aus einem von Herrn Ziegler am 22. Februar 1933 in der Chemischen Gesellschaft Heidelberg gehaltenen Vortrag. Die dem Vortrag zugrunde liegenden Untersuchungen, in welchen gegenüber früheren Arbeiten (K. Ziegler u. Ph. Orth, Liebigs Ann. **479**, 277, 292, 1930) sowohl in methodischer Hinsicht als auch in bezug auf die Meßgenauigkeit bedeutende Verbesserungen erzielt werden konnten, wird Herr Prof. Ziegler in Kürze veröffentlichen. Für die Freundlichkeit, mir das Manuskript dieser Arbeit, an der Ph. Orth und K. Weber beteiligt sind, vor der Veröffentlichung zur Verfügung gestellt zu haben, möchte ich Herrn Prof. Ziegler meinen besten Dank aussprechen.

phenylierten und diphenylierten Äthane (nur die symmetrischen sind bekannt) hat man nach Schlenk[1]) für die Dissoziationsfähigkeit die Reihenfolge:

$$(C_6H_5)_3C—C(C_6H_5)_3 \quad (1)$$

$$(C_6H_5)_2C—C(C_6H_5)_2 \quad (2)$$

$$(C_6H_5)(C_6H_4) \qquad (C_6H_4)(C_6H_5)$$
$$(C_6H_5)C—C(C_6H_5) \quad (3)$$
$$[(C_6H_5)(C_6H_4)]_2 \qquad [(C_6H_4)(C_6H_5)]_2$$

$$[(C_6H_5)(C_6H_4)]_3C—C[(C_6H_4)(C_6H_5)]_3 \quad (4)$$

Da dieselbe Reihenfolge für verschiedene Lösungsmittel gilt, wird man vermuten dürfen, daß sie ihre Ursache in der Konstitution der Radikale bzw. der Moleküle hat. Wieweit sich diese Ursachen in Unterschieden in Q oder in A äußern, läßt sich mangels experimentellen Materials nicht entscheiden. Daß neben Unterschieden in Q auch solche in A wesentlich sein können, ist außer von theoretischen Gesichtspunkten auch schon auf Grund des oben erwähnten Verhaltens des Hexaphenyläthans in verschiedenen Lösungsmitteln zu erwarten. Denn wenn verschiedene Lösungsmittel bei derselben Verbindung einen Einfluß auf A haben, so ist anzunehmen, daß auch für verschiedene Verbindungen das gleiche Lösungsmittel einen verschiedenen Einfluß auf A hat.

Bei Substitutionen an den Phenylen bzw. Diphenylen zeigen sich charakteristische individuelle Einflüsse der Natur der Substituenten sowie der Stelle oder den Stellen der Substitution. Dabei ist bemerkenswert, daß der Einfluß der Substituenten beträchtlich sein kann, auch wenn die Stelle der Substitution von der dissoziierenden C—C-Bindung weit entfernt ist. Dieses deutet darauf hin, daß sich die Wirkung der Substituenten auf das ganze Radikal bzw. auf die ganzen aromatischen Substituenten erstreckt, im Einklang mit den auch sonst bekannten Tatsachen und den vom Verfasser in einer früheren Arbeit entwickelten theoretischen Vorstellungen[2]). Da indessen über den Einfluß von Substituenten quantitative Untersuchungen in bezug auf A und Q nicht vorliegen (auch solche über die Abhängigkeit vom Lösungsmittel wären hier wesentlich), halten wir den Versuch einer theoretischen Diskussion für verfrüht.

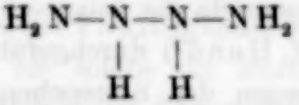
Dem Hexaphenyläthan mit C entspricht das Tetraphenylhydrazin mit N, welches in Lösung teilweise in Diphenylstickstoff mit „zweiwertigem" N dissoziiert:

$$(C_6H_5)_2N—N(C_6H_5)_2 \rightleftarrows 2\,(C_6H_5)_2N.$$

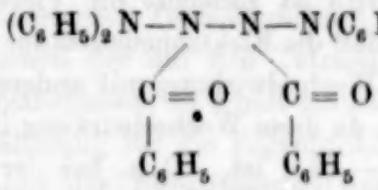
[1]) W. Schlenk, T. Weickel u. A. Herzenstein, Liebigs Ann. **372**, 1, 1910.
[2]) E. Hückel II, Theorie der induzierten Polaritäten.

(Der Dissoziationsgrad ist gering.) Hier ist indes, wie es scheint, kein ausgesprochener Einfluß des Umfangs der aromatischen Substituenten auf die Dissoziation vorhanden: Ersatz von Phenyl durch Diphenyl ruft keine wesentliche Änderung des Dissoziationsgrades hervor. Dagegen sind auch Einflüsse von Substitutionen an den Phenylen (bzw. Diphenylen) vorhanden, und zwar ist der Sinn dieser Einflüsse (dissoziationsverstärkend bzw. -schwächend) für ein und dieselbe Substitution öfters gerade entgegengesetzt wie beim Hexaphenyläthan.

Messungen über die Dissoziationswärmen in Radikale mit „zweiwertigem" Stickstoff sind von St. Goldschmidt[1]) an verschiedenen Verbindungen und in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt worden. Allerdings nicht an phenyl- oder diphenylsubstituierten Hydrazinen, sondern an den komplizierter gebauten, verschieden substituierten Tetrazanen, die sich durch Substitution von H durch ungesättigte oder aromatische Substituenten aus dem Tetrazan



ableiten und zwischen den mittleren N-Atomen dissoziieren. So fand Goldschmidt z. B. für das Tetraphenyldibenzoyltetrazan



in verschiedenen Lösungsmitteln in der Reihenfolge von Chloroform über Aceton, Äther zum Toluol von etwa 5 bis auf 10 kcal/Mol ansteigende Werte für Q. Worauf diese im Gegensatz zu den Ergebnissen von Ziegler beim Hexaphenyläthan gefundene relativ starke Abhängigkeit der Größe Q vom Lösungsmittel zurückzuführen ist, lassen wir hier dahingestellt. Es liegt nahe, zur Erklärung an spezifische Wechselwirkungen der Benzoylgruppen mit den Lösungsmitteln zu denken.

Auf das besondere chemische Verhalten der freien Radikale gehen wir in dieser Arbeit nicht näher ein; eine kurze Bemerkung darüber findet sich auf S. 645, Anmerkung 2.

Wir legen uns vielmehr zunächst die Frage vor, wieso die bisher erwähnten freien Radikale im Gegensatz zu Radikalen mit gesättigten Sub-

[1]) St. Goldschmidt u. J. Bader, Liebigs Ann. **473**, 137, 1929.

stituenten stabil sein können und präzisieren diese Frage in folgender Weise:

Wie kann auf Grund der räumlichen Anordnung der Atome und der Elektronenkonfiguration erklärt werden, daß die aromatisch bzw. ungesättigt substituierten Äthane eine so geringe Dissoziationswärme haben. Wovon wird die Dissoziationswärme in den einfachsten Fällen abhängen, und welche Einflüsse können neben der Dissoziationswärme für die Lage des Gleichgewichts maßgebend sein?

II. Konstitution und Dissoziationsenergie. Bindungsbeanspruchung.

A. Vorbereitendes über die Valenzen des C-Atoms. Zum Verständnis der Konstitution der hier in Rede stehenden Radikale, von denen wir zunächst die mit „dreiwertigem" C behandeln, ist es notwendig, zunächst die quantentheoretische Interpretation der Valenzen des C-Atoms und der von ihm ausgehenden Bindungen zu behandeln. Wir werden uns hierbei möglichst kurz fassen, da die entsprechenden Überlegungen bereits von L. Pauling[1]) und F. Hund[2]) durchgeführt sind[3]).

Nach den Vorstellungen der Stereochemie sind beim vierwertigen C-Atom die vier Valenzen nach den Ecken eines regulären Tetraeders gerichtet. Diese Vorstellung hat sich quantentheoretisch begründen lassen. Nach Pauling und Hund ist zunächst die Vierwertigkeit des C-Atoms darauf zurückzuführen, daß die Elektronenzustände $2\,s$ und $2\,p$ im C-Atom bei der Berechnung der Wechselwirkung mit anderen Atomen als genähert entartet anzusehen sind, da diese Wechselwirkung in der Regel groß gegen die Termdifferenz $(2\,p) - (2\,s)$ ist. D. h. bei der Störungsrechnung für die Wechselwirkung zwischen einem C-Atom und anderen Atomen hat man, was die Eigenfunktionen des C-Atoms betrifft, von Linearkombinationen der $(2\,s)$- und $(2\,p)$-Eigenfunktionen auszugehen. Hund spricht in diesem Falle von „q-Valenzen". Dabei sind die Eigenfunktionen als Eigenfunktionen im Hartreepotential des C-Atoms anzusehen, d. h. im Potential der Kerne

[1]) L. Pauling, Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 1367, 1931.

[2]) F. Hund, ZS. f. Phys. **73**, 1, 565, 1931; **74**, 430, 1931 (im folgenden als Hund I, II zitiert).

[3]) In zwei neuerdings erschienenen Arbeiten hat Van Vleck vom Standpunkt der beiden bekannten Näherungsverfahren (Slater-Paulingsches und Hund-Mullikensches Verfahren) die von einem C-Atom ausgehenden Bindungen eingehend behandelt und den Zusammenhang zwischen den beiden Methoden untersucht. Für unsere Zwecke genügt die hier gegebene Darstellung (Van Vleck, Journ. of Chem. Phys. **1**, 177, 219, 1933; vgl. auch J. C. Slater, Phys. Rev. **38**, 1109, 1931 und die Arbeiten von R. S. Mulliken, ebenda **40**, 55; **41**, 49, 751, 1932; **43**, 279, 1933).

und aller übrigen Elektronen außer dem gerade betrachteten (Methode 1c bei Hund, l. c., Hund I und II).

Pauling hat wahrscheinlich gemacht, daß für die Bindung mit vier anderen unter sich gleichen Atomen, die ein Elektron in einem s-Zustand außerhalb einer abgeschlossenen Schale haben[1]), die Anordnung dieser vier Atome in den Ecken eines regulären Tetraeders mit dem C-Atom im Mittelpunkt energetisch am günstigsten ist[2]).

Es seien $f(r)$ und $g(r)$ die radialen, auf 1 normierten Faktoren der zum $(2s)$- bzw. $(2p)$-Zustand gehörigen Eigenfunktionen und $\vartheta_1, \vartheta_2, \vartheta_3, \vartheta_4$ die Winkel von r gegen die vier Richtungen $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4$ vom C-Atom nach den Ecken eines regulären Tetraeders. Dann können als normierte und orthogonalisierte, linear unabhängige Ausgangsfunktionen des C-Atoms für die Störungsrechnung gewählt werden:

$$\Xi^{(i)} = \left(\frac{f}{2} + \frac{3}{2} g \cos \vartheta_i\right) \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad i = 1, 2, 3, 4. \tag{1}$$

(Dabei sind im Gegensatz zu der Paulingschen Methode hier und im folgenden die Eigenfunktionen als solche im Hartreepotential aufzufassen!)

Jede dieser Eigenfunktionen hat ihre größten Werte in der Umgebung derjenigen Tetraederachse, der sie zugeordnet ist, hat relativ kleine Werte auf der dieser Richtung entgegengesetzten Seite des C-Atoms und verschwindet auf den drei anderen Tetraederachsen. Sind $X^{(1)}, X^{(2)}, X^{(3)}, X^{(4)}$ die vier s-Eigenfunktionen der auf den Tetraederachsen in gleichen Abständen gelegenen Substituenten, so erhält man für den Grundzustand des Moleküls eine gute Näherung für die Eigenfunktionen eines Elektrons im Felde des C-Atoms und der Substituenten durch den Ansatz[3]):

$$\Phi^{(i)} = \lambda \Xi^{(i)} + \mu X^{(i)}; \quad i = 1, 2, 3, 4, \tag{2}$$

wobei sich die positiven Koeffizienten λ, μ durch die Coulombsche und die Resonanzwechselwirkung zwischen einem $\Xi^{(i)}$- und dem zugehörigen $X^{(i)}$-Zustand bestimmen. Es gibt gerade vier bindende Zustände, in denen nach dem Pauliprinzip die acht Elektronen (vier Elektronen aus der L-Schale des C-Atoms und je ein s-Elektron der vier Substituenten) untergebracht werden können. Jede Eigenfunktion ist eine Linearkombination von Eigenfunktionen nur zweier benachbarter Atome. Die Bindungen sind

[1]) Entsprechendes gilt für Atome mit einer „Lücke" in einer abgeschlossenen Schale (Halogene).

[2]) Vgl. hierzu die in Anm. 3, S. 638 zitierten Arbeiten Van Vlecks.

[3]) Welche Bedingungen die Termwerte der getrennten Atome erfüllen müssen, damit dieser Ansatz zulässig ist, siehe bei F. Hund, l. c.

„lokalisierte Bindungen" im Sinne von Hund. Sie sind ferner σ-Bindungen im Sinne von Hund, denn die zugehörigen Eigenfunktionen sind rotationssymmetrisch um die Bindungsrichtungen. Die Lokalisierung der Bindungen ist allerdings nur eine Näherung insofern, als streng genommen an jeder Eigenfunktion des Gesamtsystems die Eigenfunktionen aller Atome beteiligt sind. Aus allen Eigenfunktionen des Gesamtsystems, welche die strengen Lösungen des Säkularproblems erster Näherung darstellen, kann man aber durch geeignete Linearkombinationen Lösungen erhalten, die sich von den $\Phi^{(i)}$ dadurch unterscheiden, daß in ihnen außer $\Xi^{(i)}$ und $X^{(i)}$ zwar noch die übrigen Eigenfunktionen $\Xi^{(j)}$, $X^{(j)}$ $(j \neq i)$ auftreten, aber mit Koeffizienten, die klein gegen λ, μ sind. In den Näherungslösungen $\Phi^{(i)}$, mit denen wir uns begnügen können, sind diese Anteile mit ihren gegen λ, μ kleinen Koeffizienten vernachlässigt[1]).

Für *drei* gleiche Substituenten, die ein s-Elektron außerhalb einer abgeschlossenen Schale haben, betrachten wir folgende Anordnung. Die Substituenten mögen in gleichen Abständen vom C-Atom mit diesem in einer Ebene liegen.

Dann ist innerhalb dieser Ebene diejenige Anordnung, bei der die Valenzen miteinander Winkel von 120^0 bilden, die energetisch günstigste.

Nennen wir die Valenzrichtungen η_1, η_2, η_3, die dazu senkrechte, durch das C-Atom gehende Richtung z, und $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma$ die Winkel von r gegen die entsprechenden Richtungen, so können als normierte und orthogonalisierte, linear unabhängige Ausgangsfunktionen des C-Atoms für die Störungsrechnung gewählt werden:

$$\left.\begin{aligned} H^{(i)} &= \left(\frac{1}{\sqrt{3}} f + \sqrt{2}\, g \cos\gamma_i\right)\frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad i = 1, 2, 3, \\ Z &= \sqrt{3}\, g \cos\gamma \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Lokalisierung der Bindungen erhält man durch den Ansatz:

$$\Psi^{(i)} = \lambda H^{(i)} + \mu X^{(i)}, \tag{4}$$

wobei sich die positiven Koeffizienten λ, μ durch die Wechselwirkung zweier derselben Richtung i zugeordneter Zustände $H^{(i)}, X^{(i)}$ bestimmen. Es gibt drei bindende Zustände; in den bindenden können sechs Elektronen untergebracht werden. Die Bindungen sind σ-Bindungen. Der Zustand Z, in welchem für den Grundzustand des Moleküls das 7. Elektron unterzubringen ist, kann zur Bindung nicht ausgenützt werden, da die Ebene des

[1]) Näheres hierüber, sowie über die allgemeinen Bedingungen dafür, daß sich Bindungen lokalisieren lassen, siehe bei Hund, l. c.

Moleküls für Z Knotenebene ist und daher die Produkte $ZX^{(0)}$, welche für die Resonanzwechselwirkung maßgebend sind, verschwinden. (Das Störungspotential ist ja symmetrisch zur Molekülebene.)

Wir haben Elektronen, zu denen eine Z-Eigenfunktion gehört, in unseren früheren Arbeiten $[p]_h$-Elektronen genannt, indem wir uns die Knotenebene horizontal gelegt denken und $[p]_h$ eine p-Eigenfunktion mit dem Knoten in dieser horizontalen Ebene bezeichnen soll. Wir werden diese Bezeichnung auch hier benutzen; ebenso werden wir von $[p]_h$-Zuständen sprechen.

Pauling hat mit seiner, von der hier benutzten abweichenden Methode abgeschätzt, daß die Bindungen im Falle dreier Substituenten in der angegebenen Lage nur sehr wenig ungünstiger (er schätzt um $4{,}5^0/_{00}$ mit den in $\Xi^{(0)}, H^{(0)}$ angegebenen Zahlenkoeffizienten) sind als die Tetraederbindungen. Dabei ist aber von der Kernabstoßung und der direkten Wechselwirkung der Substituenten aufeinander abgesehen. Es ist daher möglich, daß die stabile Anordnung einer Zwischenlage zwischen der Anordnung der Bindungen nach drei Ecken eines regulären Tetraeders und der ebenen Anordnung entspricht[1]).

B. Die Konstitution des Hexaphenyläthans und Triphenylmethyls. Die Dissoziationsenergie des Hexaphenyläthans. Im Bisherigen haben wir uns auf die Diskussion der Bindungen eines C-Atoms mit vier bzw. drei Substituenten beschränkt, welche außerhalb einer abgeschlossenen Schale nur ein s-Elektron haben.

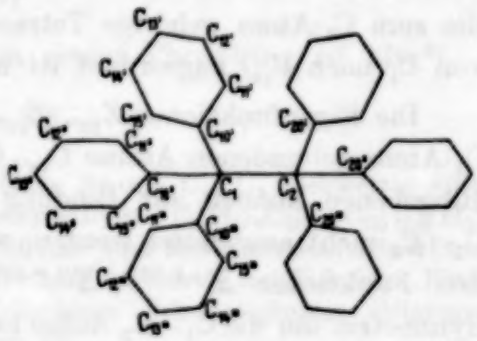


Fig. 1.

Im Hexaphenyläthan, das wir zunächst als einfachsten Prototyp der in Rede stehenden Verbindungen behandeln, sind nun zwei vierwertige C-Atome vorhanden, die untereinander verbunden sind, und von denen jedes mit drei, je einem Phenylring angehörigen C-Atomen verbunden ist. Wir bezeichnen die C-Atome wie aus der Fig. 1 ersichtlich.

Da das Benzol eben ist (wobei die Valenzrichtungen Winkel von 120^0 miteinander bilden) so wird jeder an C_1 gebundene Ring C_1 in seiner Ebene enthalten (Entsprechendes gilt bei C_2).

Was die Lage der Ringebenen betrifft, so können bei regulärer Tetraederanordnung der Valenzen an C_1, wie man sich leicht überzeugt, aus sterischen

[1]) Vgl. hierzu Van Vleck, Journ. of Chem. Phys. **1**, 219, 1933.

Gründen nicht zwei an C_1 gebundene Phenylringe miteinander in einer Ebene liegen. Es würde dann nämlich der Ort zweier H-Atome fast zusammenfallen. (Z. B. wenn die Ringe 1′ und 1″ miteinander und mit C_1 in einer Ebene lägen, etwa die an C'_{15} und C''_{11} gebundenen H-Atome.) Als symmetrischste Anordnung ist diejenige am wahrscheinlichsten, bei der jeder Ring mit C_1 und C_2 in einer Ebene liegt. Dann besteht dreizählige Symmetrie um die C_1—C_2-Richtung. (Ob dabei jeweils zwei an C_1 und C_2 gebundene Ringe in einer Ebene liegen oder „auf Lücke" stehen, ist für uns unwesentlich; aus sterischen Gründen dürfte letzteres der Fall sein.) Für diese Anordnung müssen aus Symmetriegründen sowohl die C_1—C_2-Bindung, wie alle Bindungen der Phenyle an C_1 bzw. C_2 σ-Bindungen sein. Zu den von C_1 ausgehenden lokalisierten σ-Bindungen gehören dann Eigenfunktionen der Form [vgl. (1), (2), (3), (4)]:

$$\begin{aligned}
&\lambda\,(\Xi^{(1\to 2)} + \Xi^{(2\to 1)}) && (C_1—C_2)\text{-Bindung}\\
&\mu\,\Xi^{(1\to 10')} + \nu\,H^{(10'\to 1)} && (C_1—C_{10'})\text{-Bindung}\\
&\mu\,\Xi^{(1\to 10'')} + \nu\,H^{(10''\to 1)} && (C_1—C_{10''})\text{-Bindung}\\
&\mu\,\Xi^{(1\to 10''')} + \nu\,H^{(10'''\to 1)} && (C_1—C_{10'''})\text{-Bindung}
\end{aligned}$$

(und entsprechende für die von C_2 ausgehenden Bindungen).

Hierbei bedeutet in leicht verständlicher Schreibweise z. B. $\Xi^{(1\to 10')}$ die zum C_1-Atom gehörige Tetraedereigenfunktion, welche der Richtung von C_1 nach $C_{10'}$ zugeordnet ist usw.

Die Eigenfunktionen $Z_{10'}$, $Z_{10''}$, $Z_{10'''}$ der $[p]_h$-Elektronen der an das C_1-Atom gebundenen Atome $C_{10'}$, $C_{10''}$, $C_{10'''}$ der Ringe mit Knoten in den Ringebenen können zur Bindung mit C_1, sowie zur Bindung zwischen C_1—C_2 nicht ausgenützt werden, wie sich leicht daraus ergibt, daß für die drei Funktionen $\Xi^{(1\to 10')}$, $\Xi^{(1\to 10'')}$, $\Xi^{(1\to 10''')}$ des C_1-Atoms dreizählige Symmetrie um die C_1—C_2-Achse besteht, und $\Xi^{(1\to 2)}$ rotationssymmetrisch um C_1—C_2 ist.

Innerhalb der einzelnen Phenylringe hingegen tragen sie durch Resonanzwechselwirkung zur Bindung bei. In jedem Ring lassen sich zunächst die C—C- und C—H-Einfachbindungen unter Benutzung der Eigenfunktionen H, die keinen Knoten in der Ringebene haben, lokalisieren. Die Wechselwirkung der sechs $[p]_h$-Elektronen mit den Eigenfunktionen Z mit Knoten in der Ringebene gibt in jedem Ring Anlaß zu drei nicht lokalisierten π-Bindungen wie im Benzol. Diese stabilisieren die ebene Anordnung des Ringes.

Eine Wechselwirkung der verschiedenen, an dasselbe vierwertige C*-Atom gebundenen Ringen angehörigen* $[p]_h$*-Elektronen findet nicht statt. Ebenso*

findet keine Wechselwirkung zwischen den $[p]_h$*-Elektronen der an die beiden Atome* C_1 *und* C_2 *gebundenen Ringe statt*[1]. *Die beiden vierwertigen C-Atome „riegeln" die* $[p]_h$*-Elektronen der an sie gebundenen Ringe „gegeneinander ab".* Die gesamte Resonanzwechselwirkung aller $[p]_h$-Elektronen ist daher dieselbe wie in sechs getrennten Benzolringen.

Die Wechselwirkung in einem Phenylring ist in einer früheren Arbeit des Verfassers (I) auf Grund der Blochschen Methode[2]) berechnet.

Ist V das Hartreepotential für die $[p]_h$-Elektronen, V_f der Anteil dieses Potentials, der vom f-ten Atom herrührt ($\sum_f V_f = V$); ist ferner Z_f die zu dem Potential V_f gehörige $[p]_h$-Eigenfunktion, so sind für die Wechselwirkung der $[p]_h$-Elektronen maßgebend die positiven Größen:

$$\alpha = -\int (V - V_f) Z_f^2 \, d\tau \quad \text{(Coulombsche Wechselwirkung)},$$

$$\beta = -\int (V - V_f) Z_f Z_{f+1} \, d\tau \quad \text{(Resonanzwechselwirkung)}.$$

Die Wechselwirkungsenergien der drei bindenden Zustände in einem Phenylring, welche im Grundzustand je doppelt besetzt sind, ergeben sich zu:

$$\left.\begin{aligned} &-\alpha - 2\beta \\ &-\alpha - \beta \\ &-\alpha - \beta \end{aligned}\right\} \text{ entartet.}$$

Die gesamte Wechselwirkungsenergie in einem Phenylring ist also[3])

$$-6\alpha - 8\beta.$$

---

[1]) Für letzteres ist wesentlich, daß *beide* Atome C_1, C_2 vierwertig sind. Die besondere Stabilität des Pentaphenyläthyls $(C_6H_5)_3C_{(1)}—C_{(2)}(C_6H_5)_2$ dürfte damit in Zusammenhang stehen, daß hier eine Resonanzwechselwirkung der $[p]_h$-Elektronen durch die $C_{(1)}—C_{(2)}$-Bindung hindurch möglich ist. Einer quantitativen Behandlung stehen hier allerdings Schwierigkeiten entgegen, deren Behebung uns bisher nicht gelungen ist.

[2]) F. Bloch, ZS. f. Phys. **52**, 555, 1928.

[3]) Zur Vermeidung von Mißverständnissen sei darauf hingewiesen, daß weder die Resonanzwechselwirkungsenergie, noch die gesamte Wechselwirkungsenergie mit dem Anteil der $[p]_h$-Bindungen („Zweite Striche der Doppelbindungen") am Energieinhalt des Benzols identifiziert werden darf, da α, β ihre Bedeutung nur im Hartreepotential haben, während sich die Bindungskonstanten auf den Energieunterschied des Moleküls und der getrennten Atome beziehen. Immerhin stimmt die Resonanzwechselwirkungsenergie größenordnungsmäßig mit dem Anteil der zweiten Striche der Doppelbindungen überein. Als Bindungskonstante der aromatischen C—C-Bindung rechnet man nämlich 96, und als solche der aliphatischen C—C-Bindung 71 kcal. Da auf eine aromatische C—C-Bindung ein $[p]_h$-Elektron entfällt, so ist die mittlere „Bindungskonstante" pro $[p]_h$-Elektron die Differenz, also 25 kcal. Demgegenüber beträgt die mittlere Resonanzenergie pro $[p]_h$-Elektron im Benzol $^4/_3\beta$, also rund 20 kcal.

Der Wert von β kann aus den Hydrierungswärmen des Benzols abgeleitet werden. Man erhält für β, gemessen in kcal/Mol, etwa den Wert 15[1]).

Zur *Berechnung der Dissoziationsenergie* gehen wir zunächst von der Annahme aus, daß die diskutierte Atomanordnung eine stabile Anordnung sei. Wir werden nachher noch eine andere Möglichkeit für die stabile Anordnung diskutieren müssen. Wir stellen diese hier aber noch zurück, um die Überlegungen nicht von vornherein zu sehr zu komplizieren.

Unter den genannten Annahmen denken wir uns die beiden Hälften des Hexaphenyläthans durch Vergrößerung des C_1—C_2-Abstandes getrennt, *und zwar zunächst unter zwangsweiser Aufrechterhaltung der Anordnung der übrigen Atome.* Dann wird dabei eine Arbeit zu leisten sein, die nahe gleich der entsprechenden Arbeit beim Äthan (oder eines völlig aliphatisch substituierten Äthans) ist, da in beiden Fällen die zu trennende C_1—C_2-Bindung nahe dieselbe Struktur hat. Wir können diesen Energieaufwand nahe gleich der Bindungskonstanten einer C—C-Einfachbindung, also zu 71 kcal annehmen. Die genannte Trennungsarbeit ist aber noch nicht identisch mit der Trennungsarbeit einer C—C-Bindung im Äthan; denn bei der Trennung des Äthans in zwei Methyle wird die Tetraederanordnung der Valenzen nicht erhalten bleiben, sondern jedes Methyl wird in eine andere Anordnung übergehen, und zwar entweder in eine flache Pyramide oder in eine ebene Anordnung mit Valenzwinkeln von 120°[2]). Dabei werden sich auch die Kernabstände etwas ändern. Dieser Übergang wird aber einem Energiegewinn entsprechen. Fassen wir diesen (für zwei Methyle) mit der Unsicherheit des Wertes 71 zu einer Größe $\varepsilon < 71$ zusammen, so können wir für die Trennungsarbeit des Äthans in zwei ebene Methyle $71 - \varepsilon$ kcal annehmen.

Beim Hexaphenyläthan wird nun aber, und das ist *der springende Punkt unserer ganzen Überlegungen*, wenn das Radikal Triphenylmethyl von der tetraedrischen Anordnung in eine solche Anordnung übergeht, bei der alle Atome in einer Ebene liegen[3]), nicht nur ein kleiner Energiebetrag wie beim Methyl frei, sondern darüber hinaus ein sehr erheblicher Betrag an Resonanzenergie der $[p]_A$-Elektronen. Denn bei der ebenen Anordnung haben wir nunmehr vom C_1-Atom her alle vier Eigenfunktionen $\Xi^{(1 \to 1')}$, $\Xi^{(1 \to 1'')}$, $\Xi^{(1 \to 1''')}$, Z_1 zur Bindung zur Verfügung (entsprechend beim C_2-Atom);

[1]) Der Wert von β wurde in I zu rund 13 angegeben. Eine genauere Berechnung, die wir im Anhang wiedergeben, führt zu dem etwas größeren Wert 15.

[2]) Vgl. hierzu Van Vleck, l. c.

[3]) Man überzeugt sich leicht, daß dann infolge des von 109° 28′ auf 120° vergrößerten Valenzwinkels die H-Atome benachbarter Ringe sich nicht mehr behindern.

dadurch können in jedem der beiden bei der Dissoziation entstehenden Radikale insgesamt $3 \cdot 6 + 1 = 19$ $[p]_A$-Elektronen miteinander in Resonanzwechselwirkung treten. Die $[p]_A$-Elektronen der drei Phenyle sind jetzt nicht mehr durch das C_1- (bzw. C_2-) Atom gegeneinander abgeriegelt. Hierdurch können die $[p]_A$-Elektronen in ihrer Gesamtheit die Potentialfelder der C-Atome bedeutend besser ausnützen. Die ebene Anordnung wird dabei durch die $[p]_A$-Elektronen stabilisiert.

Der gewonnene Betrag an Resonanzenergie der $[p]_A$-Elektronen läßt sich als Vielfaches von β, und damit, da β angenähert bekannt ist, auch angenähert absolut berechnen.

Hierzu hat man nur nach dem Blochschen Verfahren die Zustände der $[p]_A$-Elektronen mit Hilfe eines Säkularproblems zu berechnen. Die Auflösung, welche durch Ausnützung der Symmetrien des Radikals unschwer gelingt[1]), ergibt als Wechselwirkungsenergien der 19 $[p]_A$-Zustände eines Triphenylmethyls:

Triphenylmethyl	3 Benzole oder 3 gegeneinander abgeriegelte Phenyle	Triphenylmethyl	3 Benzole oder 3 gegeneinander abgeriegelte Phenyle
$-\alpha \mp 2{,}390\,\beta$	$-\alpha \mp 2\,\beta$	$-\alpha \mp 1\,\beta$	$-\alpha \mp 1\,\beta$
$-\alpha \mp 2\,\beta$	$-\alpha \mp 2\,\beta$	$-\alpha \mp 1\,\beta$	$-\alpha \mp 1\,\beta$
$-\alpha \mp 2\,\beta$	$-\alpha \mp 2\,\beta$	$-\alpha \mp 1\,\beta$	$-\alpha \mp 1\,\beta$
$-\alpha \mp 1{,}507\,\beta$	$-\alpha \mp 1\,\beta$	$-\alpha \mp 1\,\beta$	$-\alpha \mp 1\,\beta$
$-\alpha \mp 1\,\beta$	$-\alpha \mp 1\,\beta$	$-\alpha$	

Zum Vergleich sind daneben die Wechselwirkungsenergien der 18 $[p]_A$-Zustände dreier getrennter Phenylringe angegeben. Unter den Zuständen des Triphenylmethyls sind nun zwar ebenso wie bei den drei getrennten Ringen nur neun durch Resonanz bindende Zustände (mit negativen Koeffizienten von β); zwei von diesen liegen aber bedeutend tiefer, worin zum Ausdruck kommt, daß die Elektronen in ihrer Gesamtheit im Triphenylmethyl die Atomfelder besser ausnützen können. Da in den Grundzuständen alle bindenden Zustände doppelt besetzt sind, und im Triphenylmethyl dazu noch der Zustand $-\alpha$ einfach besetzt ist[2]), so ergibt sich als Gewinn an

[1]) Wir verzichten auf die Wiedergabe dieser zwar einfachen, aber etwas umfangreichen Rechnung, da sie gegenüber den vom Verfasser durchgeführten Rechnungen für das Benzol (I) oder für kondensierte Systeme (III) prinzipiell gar nichts Neues bietet. Wir bemerken nur, daß wir hier wie in jenen Arbeiten α und β für alle C-Atome als gleich angesehen haben.

[2]) Obwohl wir in dieser Arbeit auf das chemische Verhalten der freien Radikale nicht näher eingehen wollen, möchten wir doch an dieser Stelle eine kurze Bemerkung darüber nicht unterdrücken. In III (S. 640ff.) wurde die Leichtigkeit, mit der ungesättigte, aromatische und kondensierte Systeme,

Wechselwirkungsenergie der $[p]_h$-Elektronen beim Übergang von drei abgeriegelten Phenylen zum Triphenylmethyl:

$$2\,(2{,}390 - 2 + 1{,}507 - 1)\,\beta + \alpha = 1{,}794\,\beta + \alpha.$$

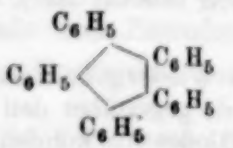
Der Gewinn an Wechselwirkungsenergie bei der Dissoziation beträgt also, da dabei zwei Triphenylmethyle entstehen, das doppelte:

$$2\,\alpha + 3{,}588\,\beta.$$

Von diesem Gewinn ist aber der Coulombsche Anteil $2\,\alpha$ insoweit schon in der Größe $71 - \varepsilon$ enthalten, als eine Coulombsche Wechselwirkung der Elektronen, die vorher die C_1—C_2-Bindung besorgten und jetzt zu $[p]_h$-Elektronen geworden sind, mit den $[p]_h$-Elektronen der Ringe schon vorhanden war, dort aber nicht zur Wechselwirkung der $[p]_h$-Elektronen gerechnet wurde. Nur insofern, als die Coulombsche Wechselwirkung für die ebene und für die Tetraederanordnung etwas verschieden sein wird,

---

sowie das Diphenyl Alkali addieren, mit der Resonanzwechselwirkungsenergie des tiefsten unbesetzten Elektronenzustandes in Zusammenhang gebracht. Bei den dort betrachteten Verbindungen war diese überall positiv, d. h. der höchste unbesetzte Zustand lockernd. Demgegenüber war der höchste (doppelt) besetzte Zustand bindend. Je weniger lockernd der tiefste unbesetzte Zustand ist, um so leichter erfolgt die Addition. Sie erfolgt ferner dort, wo dieser Zustand seine größte Ladungsdichte hat. (Auch bei den Diphenylpolyenen ergibt sich nach inzwischen von Herrn Erich Schmid ausgeführten Rechnungen theoretisch die größte Ladungsdichte dieses Zustandes an denjenigen Stellen, an denen die Addition erfolgt.) Hier beim Triphenylmethyl ist der höchste (einfach) besetzte, und der tiefste unbesetzte Zustand weder durch Resonanz bindend noch lockernd. Er hat, wie die Rechnung ergibt, seine größte Ladungsdichte am zentralen C-Atom. Man wird also erwarten, daß das Triphenylmethyl Alkali leichter addiert als die in III betrachteten Verbindungen, und zwar an der Stelle des zentralen C-Atoms. Andererseits wird aber das Triphenylmethyl auch relativ leicht ein Elektron abgeben können, denn der höchst besetzte Zustand ist ebenfalls weder bindend noch lockernd. Man hat so eine qualitative Deutung des bekannten „amphoteren" Charakters des Triphenylmethyls und verwandter Radikale. Eine Sonderstellung ist theoretisch in dieser Hinsicht für das Pentaphenyl-cyclo-pentadienyl (mit zwei nicht lokalisierbaren Doppelbindungen im Fünfring)



zu erwarten. In diesem ist nämlich (wie auch im Ring C_5H_5, vgl. I, S. 210, 257) der höchste einfach besetzte Zustand, der zugleich der tiefste unbesetzte Zustand ist, durch Resonanz bindend (Resonanzwechselwirkung $-0{,}33\,\beta$). Es sollte also dieses Radikal, verglichen etwa mit dem Triphenylmethyl eine größere Neigung zur Aufnahme und eine geringere Neigung zur Abgabe eines Elektrons haben.

tragen wir daher der Coulombschen Wechselwirkung nicht genau Rechnung, wenn wir für die Dissoziationsenergie setzen:

$$D = 71 - \varepsilon - 3{,}588\,\beta.$$

Die geringe Änderung der Coulombschen Wechselwirkungsenergie können wir uns in ε einbezogen denken.

Mit $\beta = 15$ kcal/Mol ergibt sich:

$$D = 17{,}2 - \varepsilon \text{ kcal/Mol.}$$

Die Dissoziationsenergie ist also infolge des beträchtlichen Gewinns an Resonanzenergie der $[p]_h$-Elektronen (53,8 kcal!) erheblich kleiner als diejenige $(71 - \varepsilon)$ einer gewöhnlichen C—C-Bindung.

Wir werden im Hauptabschnitt III bei der statistischen Behandlung des Dissoziationsgleichgewichtes sehen, daß wir für die Dissoziationswärme Q (im Gaszustand) einen um $3\,RT$ größeren Wert als für die berechnete Dissoziationsenergie D, die für den absoluten Nullpunkt gilt, zu erwarten haben. Dann wird für $T = 293^0$

$$Q_{\text{Gas}} = D + 3\,RT = 18{,}9 - \varepsilon \text{ kcal/Mol.}$$

Wenn wir in Anbetracht der geringen Abhängigkeit der Dissoziationswärme vom Lösungsmittel Q_{Gas} mit $Q_{\text{Lösung}}$ identifizieren, so ergibt sich mit $Q \simeq 11$ kcal/Mol ε zu rund 8 kcal/Mol.

Den hier berechneten Zahlenwerten kommt natürlich nur die Bedeutung einer groben Abschätzung zu. Wesentlich aber ist, daß der Gewinn an Resonanzenergie, der nur bei aromatischen und ungesättigten Substituenten möglich ist, in der Größenordnung an die Trennungsarbeit einer normalen C—C-Bindung herankommt. Dies machen wir für die kleine Dissoziationswärme aromatisch oder ungesättigt substituierter Äthane verantwortlich.

C. Der monomolekulare Zerfall. Statische und kinetische Bindungsbeanspruchung. Die im vorigen Abschnitt zur Bestimmung der Dissoziationsenergie vorgenommene Art des Auseinanderführens und der Änderung der Atomanordnung wird natürlich nicht dem wirklichen Dissoziationsvorgang entsprechen. Bei Vergrößerung des C_1—C_2-Abstandes, der durch thermische Schwingungen der Atome hervorgerufen wird, wird zugleich auch eine Änderung der Lagen der übrigen Atome vorhanden sein. Der Zerfall wird dabei vorwiegend über diejenigen Konfigurationen gehen, für welche bei gegebenem C_1—C_2-Abstand die Lage der übrigen Atome ein Energieminimum ergibt. In diesem Sinne wird mit Vergrößerung des Abstandes die Gleichgewichtslage von der tetraedrischen Anordnung allmählich in die ebene Anordnung übergehen: und wir können die Energie als Funktion des Abstandes für diese Gleichgewichtslagen untersuchen. Hat diese

Energiekurve ein Maximum, so stellt dieses ungefähr die Aktivierungsenergie des monomolekularen Zerfalls dar. Es ist dann zu erwarten, daß die innerhalb eines kleinen Temperaturbereichs auf Grund der Arrheniusschen Näherungsformel

$$k = A e^{-\frac{W}{RT}}$$

für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k mit als konstant angesehenem A bestimmte Aktivierungswärme W mit steigender Temperatur abnimmt, da mit steigendem T immer mehr Zerfallswege eine Rolle spielen werden. Eine solche Abnahme ist von Ziegler in der Tat gefunden worden.

Man kann sich zur Veranschaulichung die bei der Entfernung der Atome C_1 und C_2 bis zu einem gewissen Abstand zu leistende Arbeit aus zwei Anteilen zusammengesetzt denken: Einem positiven Anteil, welcher gleich der bei einer normalen C—C-Bindung bis zu diesem Abstand zu leistenden Arbeit ist; und einem negativen Anteil, der den bis zu diesem Abstand gewonnenen Betrag an Resonanzenergie der $[p]_A$-Elektronen enthält, aber zugleich noch einen Energieanteil, der davon herrührt, daß für vergrößerten C_1—C_2-Abstand auch die Struktur der C_1—C_2-Bindung nicht mehr dieselbe sein wird wie die einer normalen C—C-Bindung für diesen Abstand. Überwiegt für kleine Abstandsvergrößerung der positive Anteil, während für größere das Umgekehrte der Fall ist, so erhält man eine Aktivierungswärme, die größer als die Dissoziationswärme ist. Die Verhältnisse sind schematisch in Fig. 2 dargestellt.

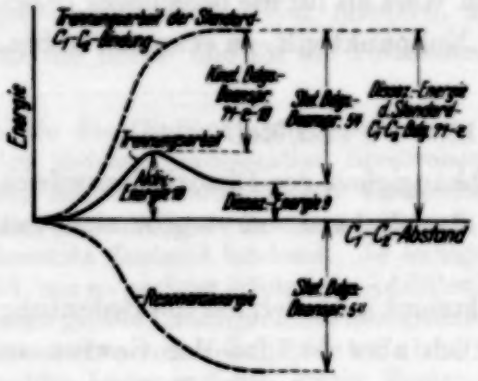


Fig. 2.

In dem hier angegebenen Sinne ist also die C_1—C_2-Bindung durch die Substitution der Atome C_1, C_2 mit Phenylen als „gelockert" anzusehen. Man kann eine „Bindungsbeanspruchung" der C_1—C_2-Bindung quantitativ definieren als den Unterschied der Aktivierungsenergie für eine Standard-C—C-Bindung (als die man etwa die des Äthans wählen kann) und der Aktivierungsenergie W. Wenn, wie in der Fig. 2 angenommen, die Aktivierungsenergie für die Standard-C—C-Bindung gleich der Dissoziationsenergie ist, so ist diese Bindungsbeanspruchung zugleich die Differenz zwischen der Dissoziationsenergie der Standardbindung und der Aktivierungsenergie.

Die so definierte Bindungsbeanspruchung ist maßgebend für die *Geschwindigkeit* des monomolekularen Zerfalls. Man kann sie als Bindungsbeanspruchung für die Aktivierung oder kürzer: als *„kinetische Bindungsbeanspruchung"* bezeichnen.

Man kann aber auch eine Bindungsbeanspruchung für die Dissoziation oder kürzer: *„statische Bindungsbeanspruchung"* quantitativ definieren als den Unterschied zwischen der Dissoziationsenergie einer Standard-C—C-Bindung und der Dissoziationsenergie D der C_1—C_2-Bindung. Die statische Bindungsbeanspruchung ist maßgebend für das *Dissoziationsgleichgewicht*.

Praktisch wird man in beiden Fällen darauf angewiesen sein, die Bindungsbeanspruchungen mit Hilfe der gemessenen Wärmewerte, nicht der Energiewerte beim absoluten Nullpunkt zu definieren.

Solange Dissoziationswärme und Aktivierungswärme für eine Standard-C—C-Bindung nicht bekannt sind (wie dies zur Zeit noch der Fall ist), kann man immerhin schon Unterschiede beider Arten von Bindungsbeanspruchungen für verschieden substituierte C_1—C_2-Bindungen angeben. Diese Unterschiede sind es, die am meisten interessieren.

Wir werden sie für einige Verbindungen, was die statische Bindungsbeanspruchung betrifft, im nächsten Abschnitt theoretisch diskutieren.

Zuvor aber müssen wir noch eine andere Möglichkeit für die Atomanordnung im Hexaphenyläthan und damit für den Dissoziationsvorgang besprechen.

Unserer bisherigen Diskussion lag ja die Annahme zugrunde, daß für die stabile Gleichgewichtslage des Hexaphenyläthans die Anordnung der Valenzen an den Atomen C_1, C_2 die regulär tetraedrische ist mit normalem C_1—C_2-Abstand, und daß dabei jeder der Ringe C_1, C_2 in seiner Ebene enthält.

Es wäre nun aber auch denkbar, daß diese Anordnung entweder eine labile oder aber überhaupt keine Gleichgewichtslage ist. Einer dieser beiden Fälle (zwischen denen wir nicht zu unterscheiden brauchen) läge z. B. vor, wenn bei festgehaltenem C_1—C_2-Abstand bei einer kleinen Spreizung der tetraedrischen Valenzen und gleichzeitiger geringer Drehung der Ringe mehr Resonanzenergie der $[p]_h$-Elektronen gewonnen wird, als an Bindungsenergie der C_1—C_2-Bindung hierbei verlorengeht. Es müßte dann eine Gleichgewichtslage geben, bei welcher der C_1—C_2-Abstand größer als der normale und die Valenzen an C_1, C_2 gegenüber der regulären Tetraederanordnung gespreizt wären. In diesem Falle wäre die Dissoziationsenergie

größer als die von uns berechnete, und zwar um den Betrag ΔE, welcher bei dem Übergang von der tetraedrischen in die jetzt als Gleichgewichtslage angenommene Lage gewonnen wird. Da wir den Gewinn an Resonanzenergie von der Tetraederanordnung aus berechnet hatten, so würde jetzt die Dissoziationsenergie D' betragen

$$D' = D + \Delta E,$$

wobei $D = 71 - \varepsilon - 53{,}8$.

Es erscheint nicht möglich, eindeutig auf theoretischem Wege zu entscheiden, welches in Wirklichkeit die stabile Gleichgewichtslage im Molekül ist, da die Größe ε nicht bekannt ist, und auch der Wert von β nicht genau sein wird. Immerhin erscheint es wohl reichlich unwahrscheinlich, daß der tetraedrischen, von uns zugrunde gelegten Anordnung von hoher Symmetrie eine Gleichgewichtslage energetisch nahe benachbart sein soll.

Für die Hauptfrage nach der Ursache der geringen Dissoziationsenergie ist die Frage nach der stabilen Gleichgewichtsanordnung von untergeordneter Bedeutung. In beiden diskutierten Fällen ist dafür verantwortlich zu machen der Gewinn an Resonanzenergie der $[p]_h$-Elektronen beim Übergang von der tetraedrischen in die ebene Anordnung. Im ersten Fall findet dieser Energiegewinn und die Lockerung der C_1—C_2-Bindung erst während des Zerfalls statt. Im zweiten Fall ist beides zum Teil schon im Molekül eingetreten.

Wir werden im folgenden die Annahme der regulär tetraedrischen Anordnung als Gleichgewichtslage als die wahrscheinlichere und einfachere Annahme zugrunde legen.

D. Abhängigkeit der Dissoziationsenergie (und damit statischen Bindungsbeanspruchung) von den aromatischen und aliphatischen Substituenten substituierter Äthane. Bemerkungen über teilweise ungesättigt substituierte Radikale mit dreiwertigem C *und über das Tetraphenylmethan.* Die Dissoziationsenergie des Hexaphenyläthans ist nach den Entwicklungen des vorigen Abschnittes deswegen so gering, weil der zur Trennung der C_1—C_2 notwendige Energiebedarf zum großen Teil durch einen Gewinn an Resonanzenergie der $[p]_h$-Elektronen gedeckt wird.

Der Betrag dieses Gewinnes wird von den Substituenten abhängen. Hier soll diese Abhängigkeit theoretisch untersucht werden. Dabei beschränken wir uns auf Phenyl und Diphenyl als aromatische Substituenten, und untersuchen weiter auch Fälle, wo ein Teil der Substituenten aliphatisch ist. Als stabile Anordnung nehmen wir dabei regulär tetraedrische bei den Atomen C_1, C_2 an.

Nennen wir denjenigen Teil der bei der Dissoziation zu leistenden Arbeit, der die Änderung der Resonanzenergie nicht enthält, x (im vorigen Abschnitt $71 - \varepsilon$ kcal gesetzt), und den Gewinn an Resonanzenergie $y\beta$, so ist die Dissoziationsenergie:

$$D = x - y\beta.$$

Soweit x mit der Dissoziationsenergie einer gewöhnlichen Standard-C—C-Bindung identifiziert werden kann, stellt $y\beta$ die statische Bindungsbeanspruchung dar. Allerdings wird sich bei Änderung der Substituenten nicht nur y, sondern auch x ändern. Man wird erwarten, daß die letztere Änderung von der Zahl der aromatischen und aliphatischen Substituenten abhängt. Dabei kann sich aber auch noch ein Einfluß der Natur der aliphatischen Substituenten bemerkbar machen (z. B. je nachdem, ob etwa ein primäres, sekundäres oder tertiäres C-Atom an C_1 bzw. C_2 gebunden ist). Innerhalb einer Reihe, in der die Zahl und die Natur der aliphatischen Substituenten dieselbe ist, die aromatischen Substituenten aber variieren, wird man aber wohl x als nahe konstant und damit $y\beta$ innerhalb einer solchen Reihe als relatives Maß der Bindungsbeanspruchung ansehen dürfen.

$y\beta$ läßt sich für verschiedensubstituierte Äthane in derselben Weise berechnen wie beim Hexaphenyläthan. Man berechnet einmal die Resonanzenergie R' der $[p]_h$-Elektronen in den gegeneinander abgeriegelten Substituenten; und zweitens die Resonanzenergie R in den bei ebener Anordnung nicht gegeneinander abgeriegelten Substituenten in den bei der Dissoziation entstehenden Radikalen. Letzterer Betrag setzt sich additiv aus den Beträgen R_1, R_2 für die beiden Radikale zusammen: $R = R_1 + R_2$. Die Differenz $R' - R = y\beta$ ist der Gewinn an Resonanzenergie.

Von einer Wiedergabe dieser nach dem Verfahren von III einfach auszuführenden, aber umfangreichen Rechnungen sehen wir ab und geben nur die Resultate an[1]).

In der folgenden Übersicht bedeutet (Ph) = Phenyl, (Diph) = Diphenyl, (Aliph) = Aliphatisch. $y\beta$ ist mit $\beta = 15$ kcal/Mol berechnet.

[1]) Die zur Berechnung notwendige Bestimmung der Elektronenzustände für die verschiedenen Radikale, die durch Auflösung eines Säkularproblems erhalten werden, hat fast ausschließlich Herr Erich Schmid, Stuttgart, ausgeführt, wofür ich ihm an dieser Stelle danken möchte. — Für das Diphenyl ergibt sich als Resonanzenergie $-16{,}383\,\beta$ in geringer Abweichung von der weniger genauen Rechnung in III, aus der man $-16{,}42\,\beta$ erhalten würde. — Das Diphenyl wurde aus den in III angeführten Gründen als eben angenommen.

Übersicht über die statischen Bindungsbeanspruchungen $y\beta$ in aromatisch und aromatisch-aliphatisch substituierten Äthanen.

	y	Statische Bindungsbeanspruchung durch Resonanzenergie $y\beta$ in kcal/Mol
6 aromatische Substituenten:		
$(Diph)_3\ C—C\ (Diph)_3$	3,718	55,77
$(Diph)_2(Ph)\ C—C\ (Diph)_2(Ph)$	3,682	55,23
$(Diph)(Ph)_2\ C—C\ (Diph)(Ph)_2$	3,638	54,57
$(Ph)_3\ C—C\ (Ph)_3$	3,588	53,82
5 aromatische Substituenten:		
$(Diph)_3\ C—C\ (Diph)_2(Aliph)$	3,210	48,15
$(Ph)_3\ C—C\ (Ph)_2(Aliph)$	3,094	46,41
4 aromatische Substituenten:		
$(Diph)_3\ C—C\ (Diph)(Aliph)_2$	2,756	41,34
$(Ph)_3\ C—C\ (Ph)(Aliph)_2$	2,514	37,71
$(Diph)_2(Aliph)\ C—C\ (Diph)_2(Aliph)$	2,702	40,53
$(Ph)_2(Aliph)\ C—C\ (Ph)_2(Aliph)$	2,600	39,00
3 aromatische Substituenten:		
$(Diph)_2(Aliph)\ C—C\ (Diph)(Aliph)_2$	2,248	33,72
$(Ph)_2(Aliph)\ C—C\ (Ph)(Aliph)_2$	2,020	30,30
$(Diph)_3\ C—C\ (Aliph)_3$	1,859	27,89
$(Ph)_3\ C—C\ (Aliph)_3$	1,794	26,91
2 aromatische Substituenten:		
$(Diph)(Aliph)_2\ C—C\ (Diph)(Aliph)_2$	1,794	26,91
$(Ph)(Aliph)_3\ C—C\ (Ph)(Aliph)_2$	1,440	21,60
$(Diph)_2(Aliph)\ C—C\ (Aliph)_3$	1,351	20,27
$(Ph)_2(Aliph)\ C—C\ (Aliph)_3$	1,300	19,50
1 aromatischer Substituent:		
$(Diph)(Aliph)_3\ C—C\ (Aliph)_3$	0,897	13,46
$(Ph)(Aliph)_2\ C—C\ (Aliph)_3$	0,720	10,08
Kein aromatischer Substituent:		
$(Aliph)_3\ C—C\ (Aliph)_3$	0	0
$C(Ph)_4 \rightarrow C(Ph)_3 + Ph$	1,794	26,91

Die Übersicht ist nach der Zahl der aromatischen Substituenten geordnet. Für gleiche Zahlen derselben sind nicht alle möglichen Verbindungen angegeben, sondern: Im Falle völlig aromatisch substituierter Äthane nur die symmetrischen; und in den Fällen teilweise aliphatisch substituierter Äthane nur diejenigen, bei denen die Substituenten entweder alle Diphenyle oder alle Phenyle sind. Die Werte von y liegen für die teilweise phenylierten und teilweise diphenylierten Äthane bei gleicher Anordnung der aliphatischen Substituenten jeweils zwischen den angegebenen Werten. Man sieht aus der Übersicht, wie bei gleicher Zahl der aliphatischen Substituenten Ersatz von Phenyl durch Diphenyl die Bindungsbeanspruchung $y\beta$ erhöht; und weiter, wie Ersatz aromatischer Substituenten durch aliphatische diese Bindungsbeanspruchung stark vermindert. Eine Abnahme dieser Bindungsbeanspruchung bedeutet (N. B. bei gleichem x) eine Zunahme der Dissoziationsenergie und damit (abgesehen von nicht energetischen Einflüssen) eine Verminderung der Dissoziationskonstanten.

So macht z. B. der Unterschied der Valenzbeanspruchung von 1,95 kcal, den wir für das Hexaphenyläthan und das Hexadiphenyläthan berechnen, nach der Formel

$$K = A \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}$$

den energetischen Faktor $e^{-\frac{Q}{RT}}$ für das Hexaphenyläthan rund 28 mal kleiner als für das Hexadiphenyläthan[1]) (für $T = 293^0$). Dieses sowie die schrittweise Abnahme des energetischen Faktors bei fortschreitendem Ersatz von Diphenyl durch Phenyl stimmt mit der von Schlenk gefundenen Reihenfolge für die „Dissoziationsfähigkeit" dieser Verbindungen überein (vgl. S. 636). Da die Dissoziationskonstante und Dissoziationswärme bisher nur für das Hexaphenyläthan bekannt sind, läßt sich zur Zeit noch nicht entscheiden, wieweit die Unterschiede in der Dissoziationsfähigkeit auf Unterschiede in A oder in Q zurückzuführen sind. Auf die für A maßgebenden Einflüsse gehen wir im Hauptabschnitt III ein.

Der Ersatz eines aromatischen durch einen aliphatischen Substituenten bedingt eine viel größere Abnahme von $y\beta$ als der eines Diphenyls durch Phenyl. Nach Conant und Mitarbeitern existieren nun freie Radikale mit nur zwei aromatischen und einem aliphatischen Substituenten. Wir

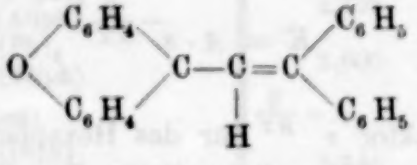
[1]) Dabei haben wir die Differenz der Dissoziationsenergien mit der Differenz der Dissoziationswärmen in Lösung identifiziert.

erwähnen von diesen das tert.-butylbi-phenyläthyl[1]) und das tert.-butylbi-diphenyläthyl[2]):

$$(C_6H_5)_2 : C \cdot C(CH_3)_3 \quad \text{bzw.} \quad (C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2 : C \cdot C(CH_3)_3.$$

Das Dimere des ersteren ist schwach, das des letzteren stärker in Lösung dissoziiert. Für letzteres wurde der Dissoziationsgrad aus der Gefrierpunktserniedrigung in Benzol etwa von der Größenordnung wie beim Tetradiphenyl-bi-phenyläthan gefunden. Da die Differenz der $y\beta$-Werte für dies Äthan und für das Di-tert.-butyltetradiphenyläthan sich zu 55,23 — 40,53 = 14,70 kcal berechnet, so müßte bei gleichem A der Unterschied in x, den die $C(CH_3)_3$-Gruppe gegenüber einem Phenyl bedingt, größenordnungsmäßig etwa 15 kcal betragen. Mangels quantitativen experimentellen Materials scheint uns eine weitere Diskussion dieser Verhältnisse verfrüht.

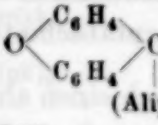
Die von Ziegler[3]) dargestellten Tetraaryl-allyl-radikale, z. B. das 9-(β, β-Diphenylvinyl)xanthyl, gehören zu den vollständig aromatisch-ungesättigt substituierten Radikalen, denn in der Formulierung:



ist das den Wasserstoff tragende C-Atom nicht als aliphatisch (vierwertig) anzusehen, und die Doppelbindung ist nicht lokalisierbar[4]). Die Resonanzwechselwirkung der $[p]_A$-Elektronen erstreckt sich durch das ganze Radikal.

---

[1]) J. B. Conant u. N. M. Bigelow, Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 2641, 1928.

[2]) J. B. Conant u. R. W. Schultz, ebenda **55**, 2098, 1933. Auf die von Conant und Mitarbeitern untersuchten substituierten Xanthyle gehen wir nicht ein, da wir für die Gruppe  die Bindungsbeanspruchung durch die $[p]_A$-Elektronen nicht kennen.

[3]) K. Ziegler u. Ochs, Ber. d. D. Chem. Ges. **55**, 2257, 1922; K. Ziegler, Ann. d. Chem. **434**, 34, 1923.

[4]) Das soll natürlich nicht besagen, daß die beiden dem CH benachbarten C-Atome in bezug auf ihre Reaktionsfähigkeit gleichwertig seien; sondern vielmehr, daß an der Eigenfunktion des dem zweiten Bindestrich entsprechenden Elektronenpaares ebenso wie an der Eigenfunktion des zur „freien Valenz" gehörigen Elektrons Eigenfunktionen aller C-Atome beteiligt sind.

Am Schlusse der Übersicht auf S. 652 ist noch die Bindungsbeanspruchung für die Dissoziation $C(Ph)_4 \rightarrow C(Ph)_3 + (Ph)$ aufgenommen, insbesondere im Hinblick auf die Schwierigkeit, welche sich aus der bisherigen sogenannten Theorie der Valenzbeanspruchung für die Erklärung der Stabilität des Tetraphenylmethans ergab[1]). Wir erhalten sie nur halb so groß wie für das Hexaphenyläthan. Dies liegt daran, das jede der vier Bindungen am Zentralatom nur „einseitig beansprucht" ist, in dem Sinne, daß bei der Dissoziation nur in dem einen entstehenden Radikal, dem Triphenylmethyl, Resonanzenergie der $[p]_h$-Elektronen gewonnen wird. Beim Hexaphenyläthan ist die C_1—C_2-Bindung „beiderseitig beansprucht"; es wird in beiden entstehenden Triphenylmethylen Resonanzenergie gewonnen.

Wir haben hier im Gegensatz zu dem von den Chemikern (Werner u. a.) entwickelten Begriff der „Valenzbeanspruchung" den Begriff der „Bindungsbeanspruchung" eingeführt und benutzt. Es läßt sich nämlich eine „Valenzbeanspruchung" überhaupt nicht quantitativ definieren, da dieser Begriff implizite die Voraussetzung enthält, daß jedes Atom insgesamt einen festen Energiebetrag auf die von ihm ausgehenden Bindungen zu verteilen habe, wobei nur die Verteilung auf die verschiedenen Bindungen in verschiedenen Verbindungen verschieden sein könne. Da diese Voraussetzung nicht zutrifft, verliert der Begriff der Valenzbeanspruchung jeden Sinn[2]). Dagegen ist die von uns eingeführte „Bindungsbeanspruchung" (und zwar sowohl die statische wie die kinetische) eine prinzipiell meßbare Größe. Dabei ist die statische Bindungsbeanspruchung additiv nur in dem Sinne, daß sie sich additiv aus Beanspruchungsanteilen von beiden Seiten der Bindung her zusammensetzen läßt[3]). Dagegen läßt sich die Beanspruchung von einer Seite her keineswegs additiv aus Beiträgen zusammensetzen, welche den einzelnen Substituenten zuzuschreiben wären. Bei den vollständig mit Phenylen und Diphenylen substituierten Äthanen ist dies allerdings, wie man sich auf Grund der in der Übersicht angegebenen Werte leicht überzeugt, mit gewisser Annäherung möglich. Eine theoretische

---

[1]) Siehe z. B. W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organ. Chem. II, S. 312. Leipzig 1931.

[2]) Siehe hierüber die Ausführungen von W. Hückel, Probleme der organ. Chem. II, S. 312ff. Leipzig 1931.

[3]) Dies gilt aber auch nur soweit, als nicht valenzmäßig bedingte, von uns nicht in Rechnung gesetzte Wechselwirkungen zwischen den beiden Molekülhälften vernachlässigt werden, und soweit die Lokalisierung der Einfachbindungen eine ausreichende Näherung ist.

Bedeutung kommt dem indes nicht zu. Bei den teilweise aliphatisch substituierten Äthanen ergibt der Versuch einer additiven Berechnung ganz grobe Abweichungen.

E. Bemerkungen über Radikale mit zweiwertigem Stickstoff. Wir beschränken uns auf eine qualitative Diskussion der Verhältnisse. Auch hier machen wir für die geringe Dissoziationsenergie aromatisch und ungesättigt substituierter Hydrazine verantwortlich, daß die (hier pyramidale) Anordnung der Bindungen am Stickstoffatom bei der Dissoziation in die ebene Anordnung übergeht, und daß bei diesem Übergang die vor der Dissoziation durch die N-Atome in ihrer Resonanzwechselwirkung der $[p]_A$-Elektronen abgeriegelten Substituenten nach der Dissoziation beim Übergang in die ebene Anordnung mit ihren $[p]_A$-Elektronen in Resonanzwechselwirkung treten können. Dies bedeutet einen Gewinn an Resonanzenergie, der den zur Trennung der N—N-Bindung notwendigen Energiebetrag zum großen Teil deckt.

Die drei Valenzen des N-Atoms mit pyramidaler Anordnung haben wir nach Hund als p-Valenzen aufzufassen, indem hier die $(2\,p) - (2\,s)$-Aufspaltung größer als beim C-Atom ist und daher der $(2\,s)$-Zustand an den Bindungen nur mit geringen Anteilen beteiligt ist. (Genau genommen dürfte also ein Übergangsfall zwischen p- und q-Valenzen im Sinne von Hund vorliegen.) Diese Valenzen geben Anlaß zu σ-Bindungen, deren Eigenfunktionen rotationssymmetrisch um die Bindungsrichtungen sind, und die daher mit den $[p]_A$-Eigenfunktionen derjenigen C-Atome, welche an die N-Atome gebunden sind, nicht in Resonanzwechselwirkung treten können. Daher riegelt ein N-Atom zwei an dieses gebundene aromatische oder ungesättigte Substituenten gegeneinander ab.

Bei Trennung der N—N-Bindung und Übergang in die ebene Anordnung haben wir dann an jedem N-Atom zunächst zwei σ-Bindungen zu den benachbarten C-Atomen (bzw. N-Atomen bei den Tetrazanen); die Anordnung muß nach Hund gewinkelt sein. An diesen Bindungen ist der $[p]_A$-Zustand des N-Atoms nicht beteiligt. Er kann aber mit den $[p]_A$-Zuständen der aromatischen oder ungesättigten Substituenten in Resonanzwechselwirkung treten, wobei die Abriegelung aufgehoben ist.

Man wird erwarten, daß im allgemeinen der Gewinn an Resonanzenergie bei den vollständig aromatisch substituierten Hydrazinen geringer sein wird als bei den entsprechend vollständig substituierten Äthanen, weil die Herstellung der Resonanzwechselwirkung der $[p]_A$-Elektronen zwischen zwei aromatischen Systemen einen geringeren Energiegewinn

ergibt als zwischen dreien. (Vgl. in der Übersicht S. 652 bei den Äthanen die Fälle mit je zwei und je drei aromatischen Substituenten an beiden C-Atomen.) Andererseits ist aber auch die N—N-Bindung lockerer als die C—C-Bindung.

Eine mehr in Einzelheiten gehende befriedigende theoretische Behandlung der Radikale mit „zweiwertigem Stickstoff" dürfte viel schwieriger sein als die der Radikale mit „dreiwertigem Kohlenstoff"; u. a. deshalb, weil es sehr leicht sein kann, daß hier schon beim dreiwertigen N der Übergang von der pyramidalen in die ebene Anordnung (von *p*- zu *q*-Valenzen!) eine Rolle spielen kann.

III. Die absolute Lage des Dissoziationsgleichgewichts.

Im Bisherigen haben wir uns darauf beschränkt, die Dissoziationsenergien zu untersuchen. Diese sind aufzufassen als Dissoziationsenergien beim absoluten Nullpunkt. (Und zwar unter Vernachlässigung des Unterschiedes der Nullpunktsenergien der Kernschwingungen des undissoziierten Moleküls und der Dissoziationsprodukte, der klein sein wird.)

Es handelt sich nun einmal um den Zusammenhang dieser Dissoziationsenergie mit der in Lösungen gemessenen Dissoziationswärme; und zweitens um die Frage, wodurch die absolute Lage der Gleichgewichte bestimmt wird.

Beide Fragen können, um dies vorwegzunehmen, wegen der Kompliziertheit der Verhältnisse kaum in wirklich befriedigender Weise quantitativ theoretisch beantwortet werden. Wenn wir trotzdem in diesem Abschnitt näher auf sie eingehen, so geschieht das vor allem, um zu zeigen, welche Einflüsse neben der Dissoziationswärme für die Lage des Gleichgewichtes maßgebend sind und in welchem Sinne sie wirken. Dies erscheint uns deshalb wichtig, weil aus dieser Diskussion hervorgeht, wie notwendig *quantitative* experimentelle Untersuchungen über die Dissoziationsgleichgewichte in Abhängigkeit von Temperatur und Lösungsmittel sind, um wirkliche Aufschlüsse über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Dissoziation zu erhalten.

Sämtliche Dissoziationsgleichgewichte werden in Lösung beobachtet. Für Radikale mit dreiwertigem C ist bisher nur im Falle des Hexaphenyläthans das Dissoziationsgleichgewicht in seiner Temperaturabhängigkeit und in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht (s. S. 635). Es ergibt sich hier nur eine geringe Abhängigkeit der Dissoziationswärme Q vom

Lösungsmittel. Bei den untersuchten Radikalen mit zweiwertigem Stickstoff, die komplizierter gebaut sind als das Hexaphenyläthan, ist indes (vgl. S. 637) ein erheblicher Einfluß des Lösungsmittels auf Q vorhanden. Beim Hexaphenyläthan und ähnlichen einfachen Verbindungen wird man wohl annehmen dürfen, daß sich die Dissoziationswärme in Lösung und im Gas nicht sehr unterscheiden wird, da sie sehr wenig vom Lösungsmittel abhängt, und auch die theoretisch für den Gaszustand abgeschätzte Dissoziationsenergie größenordnungsmäßig die beobachtete Dissoziationswärme liefert. (Letzterem ist allerdings kein sehr großes Gewicht beizulegen, da ja in unserer theoretischen Abschätzung die unbekannte Größe ε nicht theoretisch bestimmt werden konnte.) Aus der Annahme gleichen Qs im Gas und in der Lösung folgt aber, wie wir sehen werden, keineswegs gleiche Dissoziationskonstante.

Wir behandeln zunächst das Gleichgewicht im Gas und diskutieren dann die in Lösung auftretenden Einflüsse nicht energetischer Natur[1]); d. h. Einflüsse, die sich nicht in einem Unterschied von Q in Gas und Lösung äußern und trotzdem die Lage des Gleichgewichts in der Lösung gegenüber der Lage im Gas ändern.

A. Das Dissoziationsgleichgewicht im Gaszustand. Nach der allgemeinen Statistik ist für genügend verdünnte (ideale) Gase die Gleichgewichtskonstante K_{Gas} des Dissoziationsgleichgewichts (3) $\rightleftarrows$ (1) + (2) gegeben durch:

$$K_{\text{Gas}} = \frac{N_1 N_2}{N_3} \frac{1}{V} \frac{1000}{N} = \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\sigma_3} \frac{1000}{N} \text{ Mol/Liter}; \qquad (5)$$

dabei sind N_1, N_2, N_3 die Anzahlen der im Volumen V ccm enthaltenen Moleküle der Molekülsorten 1, 2, 3; $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ die durch V dividierten sogenannten „Zustandssummen" für ein Molekül der Sorten 1, 2, 3. Der Faktor $1000/N$ ist wegen der Einheit Mol/L hinzuzufügen ($N = 6{,}06 \cdot 10^{23}$ Loschmidtsche Zahl).

Die Zustandssummen berechnen sich für das in Frage kommende Temperaturgebiet, wo die Anregungsenergien der Elektronen und auch noch die Schwingungsquanten der Kernschwingungen groß, die Rotations-

[1]) Dieser Ausdruck ist natürlich nur cum grano salis zu nehmen! Er ist etwa in dem Sinne zu verstehen, wie man in der van der Waalsschen Gleichung den „energetischen" Einfluß der anziehenden Kräfte und den nicht energetischen Einfluß der „Raumversperrung" unterscheidet. Diese Trennung ist natürlich nur eine Fiktion.

quanten klein gegen kT sind ($k = R/N = 1{,}372 \cdot 10^{-16}$ erg/grad die Boltzmannsche Konstante), zu[1]):

$$\sigma_\mu = 2\, e^{-\frac{\varepsilon_\mu}{kT}} \frac{(2\pi m_\mu kT)^{3/2}}{h^3} \cdot \prod_{(i)} \frac{1}{1 - e^{-\frac{h(\nu_\mu)_i}{kT}}} \cdot \frac{8\pi^2}{h^3} \frac{\sqrt{8\pi^3 A_\mu B_\mu C_\mu}}{\tau_\mu} (kT)^{3/2}, \quad \mu = 1{,}2, \tag{6a}$$

$$\sigma_3 = e^{-\frac{\varepsilon_3}{kT}} \frac{(2\pi m_3 kT)^{3/2}}{h^3} \prod_{(j)} \frac{1}{1 - e^{-\frac{h(\nu_3)_j}{kT}}} \frac{8\pi^2}{h^3} \frac{\sqrt{8\pi^3 A_3 B_3 C_3}}{\tau_3} (kT)^{3/2}. \tag{6b}$$

Dabei bedeuten jeweils für die Molekülsorten 1, 2, 3:

$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$: die inneren Energien einschließlich der Nullpunktsenergien der Kernschwingungen;

$m_1, m_2, m_3 = m_1 + m_2$: die Massen;

$(\nu_1)_i$, $(\nu_2)_i$, $(\nu_3)_j$: die Frequenzen der Eigenschwingungen der Kerne;

A_1, B_1, C_1; A_2, B_2, C_2; A_3, B_3, C_3: die Hauptträgheitsmomente;

τ_1, τ_2, τ_3: die Symmetriezahlen; sie geben an, auf wieviel verschiedene Weisen das Molekül mit sich selbst zu Deckung gebracht werden kann;

ferner ist $h = 6{,}547 \cdot 10^{-27}$ erg · sec das Wirkungsquantum.

Der Faktor 2 in σ_1, σ_2 rührt vom Elektronenspin her, entsprechend der Tatsache, daß die Elektronenzahl in den Radikalen ungerade ist, und der höchste Elektronenzustand nur einfach, alle tieferen Zustände aber doppelt besetzt sind.

Für die Berechnung von K vernachlässigen wir den Unterschied der Schwingungsanteile, d. h. wir streichen in $\frac{\sigma_1 \cdot \sigma_2}{\sigma_3}$ die Produkte $\prod_{(i)}$ aus $\sigma_1\sigma_2$ gegen das $\prod_{(j)}$ aus σ_3. Das bedeutet, daß wir von einem Unterschied des Verlaufes der Schwingungsanteile der spezifischen Wärmen für das Molekül und die daraus entstehenden Radikale absehen. Der dadurch bedingte Fehler wird klein sein. Führen wir statt der Massen die Molekulargewichte ein, so erhalten wir (unter Zusammenziehung der Faktoren) nach (5), (6a), (6b):

$$K_{\text{Gas}} = \frac{1000\, 2^2 \pi^5 k^3}{N^{5/2}} \frac{}{h^6} e^{-\frac{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_3)}{kT}} \left(\frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}\right)^{3/2} \sqrt{\frac{A_1 B_1 C_1 A_2 B_2 C_2}{A_3 B_3 C_3}} \frac{\tau_3}{\tau_1 \tau_2} T^3 \text{ Mol/Liter}. \tag{7}$$

[1]) Siehe z. B. R. H. Fowler, Statistical mechanics (Cambridge 1929); oder deutsche Ausgabe, Leipzig 1932.

dabei ist zahlenmäßig:

$$\frac{1000}{N^{5/2}} \frac{2^8 \pi^5 k^5}{h^6} = 8{,}98 \cdot 10^{57}.$$

Neben der Dissoziationsenergie $D = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_0)$ beim absoluten Nullpunkt und neben universellen Faktoren gehen also, herrührend von der Translationsbewegung die Molekulargewichte (Massen), herrührend von der Rotationsbewegung die Trägheitsmomente, und schließlich noch die Symmetriezahlen als für K bestimmend ein.

Wir wollen abschätzen, wie sich der Unterschied dieser genannten Größen neben demjenigen der Dissoziationsenergie beim Vergleich des Hexaphenyläthans mit dem Hexadiphenyläthan auf K_{Gas} auswirkt; d. h. wir untersuchen die Verhältnisse der einzelnen für K_{Gas} maßgebenden Faktoren. Dazu nehmen wir als Unterschied der Dissoziationsenergien den theoretisch gefundenen Wert 1,95 kcal/Mol an. Wir benötigen die Molekulargewichte und Trägheitsmomente. In beiden Fällen ist:

$$M_1 = M_2 \equiv M, \qquad \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} = \frac{M}{2},$$

$$A_1 = A_2 \equiv A, \quad B_1 = B_2 = C_1 = C_2 = \tfrac{1}{2} A, \quad B_3 = C_3 = A_3,$$

$$\sqrt{\frac{A_1 B_1 C_1 A_2 B_2 C_2}{A_3 B_3 C_3}} = \frac{1}{4} \frac{A^3}{B_3 \sqrt{A_3}}.$$

Wir bezeichnen die Größen für Triphenylmethyl, Hexaphenyläthan durch einen, die Größen für Tridiphenylmethyl, Hexadiphenyläthan durch zwei Striche.

Dann erhalten wir mit[1])

$$D' - D'' = 1{,}95 \text{ kcal/Mol},$$
$$M' = 243{,}12,$$
$$M'' = 461{,}22,$$
$$A' = 39 \cdot 10^{-38}, \quad A'_3 = 62{,}7 \cdot 10^{-38}, \quad B'_3 = 61{,}2 \cdot 10^{-38},$$
$$A'' = 236 \cdot 10^{-38}, \quad A''_3 = 388{,}5 \cdot 10^{-38}, \quad B''_3 = 304{,}3 \cdot 10^{-38},$$

[1]) Die Trägheitsmomente wurden unter folgenden Annahmen berechnet, die genügen dürften, da es uns nur auf eine Abschätzung ankommt: Alle C—C-Abstände betragen 1,4 Å, alle C—H-Abstände 1,1 Å. Die Valenzen am vierwertigen C-Atom haben die normalen Tetraederwinkel 109° 28′. Alle anderen Valenzwinkel betragen 120°. Beim Hexaphenyläthan und Hexadiphenyläthan enthalten alle Phenyle bzw. Diphenyle C_1—C_2 in ihrer Ebene. Ob die an den C_1, C_2-Atomen gebundenen Substituenten paarweise in einer Ebene liegen oder auf Lücke stehen, ist für die Trägheitsmomente gleichgültig.

für $T = 293^0$:

$$e^{-\frac{D''-D'}{kT}} = 28{,}3$$

$$\left(\frac{M''}{M'}\right)^{3/2} = 2{,}61 \Bigg\} \text{Produkt } 46{,}3 \Bigg\} \text{Produkt } 1310.$$

$$\frac{A''^3}{B_3''\sqrt{A_3''}} \Big/ \frac{A'^3}{B_3'\sqrt{A_3'}} = 17{,}75 \Bigg\}$$

Die Symmetriezahlen dürften in beiden Fällen dieselben sein.

Der Einfluß der Massen und Trägheitsmomente macht also hier mehr aus als der Unterschied der Dissoziationsenergien und ist durchaus nicht zu vernachlässigen. Beide Einflüsse wirken in demselben Sinne. Der Unterschied in D erhöht K für das Hexadiphenyläthan um den Faktor 28,3, verglichen mit dem Hexaphenyläthan. Der Unterschied in den Massen und Trägheitsmomenten erhöht K um den Faktor 46,3. Das Produkt beider Faktoren gibt den Faktor 1310 für die insgesamt zu erwartende Erhöhung.

Wir fragen nun nach der absoluten Lage des Gleichgewichts und behandeln dabei den Fall des Hexaphenyläthans. Schreiben wir

$$K_{\text{Gas}} = A e^{-\frac{Q}{RT}}, \qquad K_{\text{Gas}} = B T^3 e^{-\frac{D}{RT}},$$

wo D die Dissoziationsenergie beim absoluten Nullpunkt und Q die Dissoziationswärme bei der Temperatur T ist, so gilt, wenn A über einen kleinen Temperaturbereich als konstant angesehen wird: $D = Q - 3RT$, da Q auf Grund der Formel

$$\frac{\mathrm{d}\,[\log \text{nat}\, K_{\text{Gas}}]}{\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{Q}{R}$$

bestimmt wird. Identifizieren wir Q_{Gas} mit $Q_{\text{Lösung}}$, so erhalten wir also bei $T = 293$, wenn wir Q zu 11 kcal annehmen:

$$D = 11000 - 1740 = 9260 \text{ cal.}$$

Setzen wir die Symmetriezahlen $\tau_1 = \tau_2 = 6$, $\tau_3 = 3$, so wird hiermit und mit den angegebenen Werten für die Molekulargewichte und Trägheitsmomente nach (7):

$$K_{\text{Gas}} \simeq 10^5 \text{ Mol/Liter.} \qquad (8)$$

B. Das Dissoziationsgleichgewicht in Lösung. Die erhaltene Größenordnung für die Dissoziationskonstante im Gas ist sehr hoch. Die in Lösung gemessenen Werte variieren demgegenüber zwischen den Grenzen

$$K_{\text{Lösung}} = 1{,}2 \cdot 10^{-4} \text{ bis } 19{,}2 \cdot 10^{-4}.$$

Größenordnungsmäßig ist etwa

$$K_{\text{Lösung}} \cong 5 \cdot 10^{-4},$$

also nach (8) das Verhältnis

$$\frac{K_{\text{Lösung}}}{K_{\text{Gas}}} \simeq 5 \cdot 10^{-9}. \tag{9}$$

Es fragt sich, durch welche Umstände es bedingt sein kann, daß die Größenordnung der Dissoziationskonstante in Lösung so viel kleiner ist als die für das Gas mit der für die Lösung gemessenen Dissoziationswärme theoretisch abgeschätzte.

Eine Ursache hierfür könnte sein, daß im Lösungsmittel die Rotation der Moleküle behindert ist. Es ist aber kaum anzunehmen, daß dies von so großem Einfluß auf K sein sollte. Dagegen läßt sich ein anderer Einfluß des Lösungsmittels angeben, der bei gleichem Q in Gas und in Lösung sehr stark im Sinne einer Verkleinerung von $K_{\text{Lösung}}$ gegen K_{Gas} wirken muß. Dieser Einfluß beruht darauf, daß bei der Dissoziation das Phasenvolumen der Lösungsmittelmoleküle geändert, und zwar vermindert wird. In der Lösung ist ein Teil des Volumens durch die gelösten Bestandteile eingenommen, d. h. den Molekülen des Lösungsmittels unzugänglich. Bei der Dissoziation eines Moleküls 3 in 1 und 2 wird dieses versperrte Volumen geändert, und zwar vergrößert. (Sind, wie hier, die Moleküle des Gelösten groß gegen die des Lösungsmittels, so kann diese Vermehrung etwa gleichgesetzt werden dem Produkt aus der „Oberflächenvergrößerung" der Moleküle 1 und 2 gegenüber der „Oberfläche" des Moleküls 3 und dem „Molekülradius" des Lösungsmittels.) Durch diese bei der Dissoziation eintretende Vermehrung des den Lösungsmittelmolekülen versperrten Raumes wird der dissoziierte Zustand statistisch benachteiligt. Maßgebend ist, wie die statistische Untersuchung zeigt, das Verhältnis der mit der Dissoziation eines Moleküls verknüpften Änderung Δv des den Lösungsmittelmolekülen versperrten Volumens zum „freien" Volumen v_f eines Lösungsmittelmoleküls im reinen Lösungsmittel. (Letzteres wäre im Sinne der van der Waalsschen Gleichung, bezogen auf ein Mol $v_f = v - b$ (v Molvolumen, b van der Waalsches b); doch machen wir von diesem speziellen Ansatz für das freie Volumen keinen Gebrauch). Nennen wir v_1, v_2, v_3 die Volumina, welche je ein Molekül der Sorten 1, 2, 3 den Lösungsmittelmolekülen versperren, also

$$\Delta v = v_1 + v_2 - v_3, \tag{10}$$

so ergibt die Statistik, daß der Einfluß des Phasenvolumens der Lösungsmittelmoleküle, welches bei der Dissoziation durch die Vermehrung des

versperrten Raumes verkleinert wird, eine Verminderung der Gleichgewichtskonstanten $K_{\text{Lösung}}$ gegenüber K_{Gas} bedingt, die gegeben ist durch:

$$K_{\text{Lösung}} = K_{\text{Gas}}\, e^{-\frac{\Delta v}{v_f}} = K_{\text{Gas}}\, e^{-\frac{(v_1 + v_2 - v_3)}{v_f}} \qquad (11)$$

Die statistische Ableitung hierfür geben wir im Anhang. Ihr liegen folgende Voraussetzungen zugrunde: Die Moleküle des Gelösten sind groß gegen diejenigen des Lösungsmittels. Diese Voraussetzung ist bei den Verbindungen, um die es sich hier handelt, in der Regel erfüllt. Ferner: Die Konzentration der Lösung ist genügend klein, so daß die gegenseitige Raumversperrung der Moleküle des Gelösten vernachlässigt werden kann. Wäre letztere Voraussetzung nicht erfüllt, so würden Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz auftreten, die Lösung wäre nicht mehr „ideal". In einem Konzentrationsbereich, in dem experimentell die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes festgestellt ist, ist also auch die Voraussetzung genügender Verdünnung erfüllt.

Soll die gesamte Abweichung zwischen der theoretisch abgeschätzten Größenordnung $K_{\text{Gas}} = 10^5$ und der experimentell bestimmten Größenordnung $K_{\text{Lösung}} = 5 \cdot 10^{-4}$ durch den hier besprochenen Effekt erklärt werden, so muß nach (9) und (11) sein ($v_2 = v_1$):

$$e^{-\frac{(2\,v_1 - v_3)}{v_f}} \cong 5 \cdot 10^{-9},$$

woraus

$$\frac{2\,v_1 - v_3}{v_f} \cong 19. \qquad (12)$$

Daß diese Größenordnung nicht unvernünftig ist, zeigen wir in folgender Weise. Wir schätzen $2\,v_1 - v_3$ aus den Dimensionen der in Frage kommenden Moleküle ab, und sehen zu, welchen Wert wir dem „freien" Volumen v_f geben müssen, damit das Verhältnis $(2\,v_1 - v_3)/v_f$ den Wert 19 ergibt. Wir werden finden, daß wir v_f einen Wert geben müssen, welcher der Größenordnung nach gleich dem wahren Volumen eines Lösungsmittelmoleküls ist, wie man es erwarten muß. Man wird daraus schließen dürfen, daß der Unterschied in der Größenordnung zwischen dem berechneten K_{Gas} und dem beobachteten $K_{\text{Lösung}}$ in der Tat in der Hauptsache dem hier besprochenen Effekt zuzuschreiben ist.

Zur Durchführung der Abschätzung verfahren wir in folgender Weise. Um zunächst $2\,v_1$ abzuschätzen, sehen wir das Triphenylmethyl als eine kreisförmige Scheibe vom Radius 5,8 Å und der Dicke 3 Å an. Sind a die Abstände benachbarter C-Atome und b die CH-Abstände, so haben nämlich die äußersten H-Atome vom Mittelpunkt des Radikals den Abstand

$3a + b$. Mit $a = 1{,}4$ Å, $b = 1{,}1$ Å wird dies 5,3 Å. Zählen wir hierzu als Radius des H-Atoms 0,5 Å, so ergibt sich als Radius der Scheibe 5,8 Å. Die Dicke setzen wir gleich dem Durchmesser eines C-Atoms, den wir zu 3 Å annehmen. Nehmen wir als Radius eines Moleküls des Lösungsmittels 2 Å an, so erhalten wir als von *zwei* Triphenylmethylen versperrtes Volumen

$$2v_1 = 2\pi\{(5{,}8 + 2)^2 \cdot (3 + 2 \cdot 2)\} \cdot 10^{-24} = 2680 \cdot 10^{-24} \text{ ccm.}$$

In ähnlicher Weise schätzen wir das von einem Hexaphenyläthan versperrte Volumen v_3. Dazu sehen wir das Molekül als ein Rotationsellipsoid an mit den Halbachsen:

$$R_1 = (3{,}5\,a + b + 0{,}5) \text{ Å},$$
$$R_2 = R_3 = (3\,a + b + 0{,}5) \text{ Å}.$$

Das versperrte Volumen wird dann

$$v_3 = (R_1 + 2)\,(R_2 + 2)^2 \frac{4\pi}{3} \text{ Å}^3 = 2160 \cdot 10^{-24} \text{ ccm.}$$

Mithin

$$\Delta v = 2v_1 - v_3 = 520 \cdot 10^{-24} \text{ ccm.}$$

Aus (12) folgt dann v_f zu:

$$v_f = \tfrac{520}{19}\, 10^{-24} = 27{,}4 \cdot 10^{-24} \text{ ccm.}$$

Das ist von der Größenordnung des wahren Volumens eines Moleküls des Lösungsmittels. Dieses ist bei einem Radius von 2 Å:

$$33{,}5 \cdot 10^{-24} \text{ ccm.}$$

Die Abschätzung ist natürlich ganz roh und soll nur zeigen, daß der Einfluß des Phasenvolumens des Lösungsmittels imstande ist, größenordnungsmäßig die Zurückdrängung der Dissoziation im Lösungsmittel gegenüber der für das Gas berechneten zu erklären. Selbstverständlich können aber neben diesem Einfluß noch andere Einflüsse vorhanden sein, insbesondere bei Radikalen mit komplizierteren Substituenten spezifische Wechselwirkungskräfte zwischen Lösungsmittel und Gelöstem, die sich dann auch in der Dissoziationswärme äußern.

Vergleicht man verschiedene Radikale (z. B. das Triphenylmethyl und Tridiphenylmethyl), so kann neben den für das Gasgleichgewicht diskutierten Umständen (Massen, Trägheitsmomente) in der Lösung auch ein Unterschied im Einfluß der Raumversperrung für den Unterschied im nicht energetischen Faktor von $K_{\text{Lösung}}$ erheblich ins Gewicht fallen. Er kann z. B. für das Hexaphenyläthan und Hexadiphenyläthan so wirken, daß sein Einfluß auf $K_{\text{Lösung}}$ den im vorigen Abschnitt besprochenen Einflüssen des Unterschiedes der Dissoziationsenergie, der Massen und Trägheits-

momente entgegen wirkt, d. h. im Sinne einer Verminderung von $K_{\text{Lösung}}$ für das Hexadiphenyl- gegenüber dem Hexaphenyläthan.

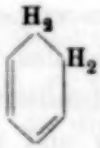
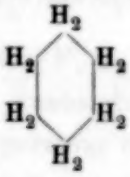
Man sieht also, wie kompliziert schon unter Berücksichtigung nur der allergröbsten physikalischen Effekte die Einflüsse sind, welche die Lage des Dissoziationsgleichgewichtes in Lösung bestimmen.

Anhang.

A. Bestimmung des Resonanzintegrals β für die $[p]_h$-Elektronen aus den Hydrierungswärmen des Benzols. Wir setzen, ohne Rücksicht auf die Resonanzwechselwirkung der $[p]_h$-Elektronen, die Energieinhalte:

1. einer CH-Gruppe angrenzend an zwei CH-Gruppen: a,
2. einer CH-Gruppe, angrenzend an eine CH- und an eine CH_2-Gruppe: a',
3. einer CH_2-Gruppe, angrenzend an zwei CH_2-Gruppen: b,
4. einer CH_2-Gruppe, angrenzend an eine CH- und an eine CH_2-Gruppe: b',
5. eines H_2-Moleküls: c.

Dann erhalten wir als Energieinhalte des Benzols und seiner Hydrierungsprodukte unter Berücksichtigung der in I als Vielfaches von β bestimmten Resonanzwechselwirkungsenergien der $[p]_h$-Elektronen:

	Verbindung	Energieinhalt
A	Benzol	$6a - 8\beta$
B	 1, 2-Dihydrobenzol	$2(a' + b') + 2a - 4{,}47\beta$
C	1, 2, 3, 4-Tetrahydrobenzol	$2(a' + b') + 2b - 2\beta$
D	 Cyklohexan	$6b$

(Das 1, 4-Dihydrobenzol ist nicht mit aufgeführt, da die Hydrierungswärme vom Benzol zu 1, 4-Dihydrobenzol, ebenso wie die des 1, 4-Dihydrobenzols zu den höheren Hydrobenzolen, und auch die Umwandlungswärme zum 1, 2-Dihydrobenzol wegen der Instabilität des 1, 4-Dihydrobenzols unbekannt ist.)

Aus den gemessenen Hydrierungswärmen[1]):

$$(A + H_2) - B = 4{,}5 \text{ kcal/Mol},$$
$$(B + H_2) - C = 18{,}5 \quad ,, \quad ,$$
$$(C + H_2) - D = 23{,}5 \quad ,,$$

folgen auf Grund unseres Ansatzes für die Energieinhalte von A, B, C, D und von H_2 die Gleichungen:

$$\text{I.} \quad 4a - 2(a' + b') + c - 3{,}53\beta = 4{,}5 \text{ kcal/Mol},$$
$$\text{II.} \quad 2a - 2b + c - 2{,}47\beta = 18{,}5 \quad ,, \quad ,$$
$$\text{III.} \quad 2(a' + b') - 4b + c - 2\beta = 23{,}5 \quad ,, \quad .$$

Hieraus läßt sich β berechnen. Man subtrahiere II von I und III von II; man erhält:

$$2(a + b) - 2(a' + b') - 1{,}06\beta = -14 \text{ kcal/Mol},$$
$$2(a + b) - 2(a' + b') - 0{,}47\beta = -5 \quad ,, \quad .$$

Auflösung nach β ergibt:

$$\beta = 15{,}25 \text{ kcal/Mol}.$$

Wir rechnen durchweg mit dem runden Wert

$$\beta = 15 \text{ kcal/Mol}.$$

B. Statistische Behandlung des Einflusses der Raumversperrung auf das Dissoziationsgleichgewicht in Lösung. Zur Berechnung des Dissoziationsgleichgewichtes ist es notwendig, die gesamte „Zustandssumme" Z der Lösung als Funktion der Molzahlen, der Temperatur und des Volumens zu kennen. Sie bestimmt sich aus den Eigenschaften der in der Lösung enthaltenen Moleküle. Ist Z bekannt, so berechnet sich die freie Energie F;

$$F = -kT \log Z, \qquad \text{(A 1)}$$

und das Gleichgewicht daraus, daß die Variation von F bei konstantem T und konstantem Volumen V verschwindet:

$$(\delta F)_{V,T} = 0. \qquad \text{(A 2)}$$

[1]) W. A. Roth, Liebigs Ann. **407**, 145, 1915.

Haben wir zunächst das *reine Lösungsmittel* im Volumen V, so läßt sich dessen Zustandssumme Z_0 schreiben, wenn man die Moleküle als starre Gebilde ansieht, die nicht ineinander eindringen können:

$$Z_0 = \frac{\sigma_0^{N_0}(V - v_0 N_0)^{N_0}}{N_0!}.$$

Hierbei ist N_0 die Zahl der Moleküle im Volumen V, σ_0 die auf ein einzelnes Molekül bezogene Zustandssumme ohne den Volumenfaktor; in σ_0 gehen u. a. die anziehenden Kräfte zwischen den Molekülen ein. $v_0 N_0$ ist das Volumen, welches im Mittel einem Molekül durch alle anderen versperrt wird, v_0 also das Volumen, das im Mittel ein Molekül einem anderen versperrt. $V/N_0 - v_0 = v - v_0 = v_f$ ist das im Mittel auf ein Molekül entfallende „freie" Volumen. [Im Sinne der van der Waals schen Gleichung ist v_0 (auf ein Mol bezogen) die van der Waals sche Konstante b.]

Haben wir eine Lösung, in welcher im Volumen V N_0-Moleküle des Lösungsmittels und N_1, N_2, N_3-Moleküle der nach

$$(3) \rightleftarrows (1) + (2)$$

dissoziierenden Molekülsorten 1, 2, 3 vorhanden sind, so wird einem Molekül des Lösungsmittels nicht mehr der Raum $V - v_0 N_0$ zur Verfügung stehen, sondern weniger, da ein Teil des Gesamtvolumens durch die gelösten Moleküle versperrt ist. Wir nehmen an, daß die Moleküle des Gelösten groß gegen die des Lösungsmittels sind, und ferner, daß ihre Konzentration klein ist. Dann können wir das einem Molekül des Lösungsmittels im Mittel zugängliche Volumen unabhängig von den Ortskoordinaten der Moleküle des Gelösten setzen:

$$V - v_0 N_0 - v_1 N_1 - v_2 N_2 - v_3 N_3,$$

wenn je ein Molekül der Sorten 1, 2, 3 den Molekülen des Lösungsmittels die Räume v_1, v_2, v_3 unzugänglich macht. Als gesamte Zustandssumme erhalten wir, da die Moleküle des Gelösten alle Lagen einnehmen können (von ihrer gegenseitigen Raumversperrung kann für genügend verdünnte Lösungen abgesehen werden; nur dann ist die Lösung ideal und es gilt das einfache Massenwirkungsgesetz):

$$Z = \frac{\sigma_0^{N_0}\sigma_1^{N_1}\sigma_2^{N_2}\sigma_3^{N_3}}{N_0!\,N_1!\,N_2!\,N_3!}(V - v_0 N_0 - v_1 N_1 - v_2 N_2 - v_3 N_3)^{N_0} V^{N_1} V^{N_2} V^{N_3}. \quad (A\,3)$$

Dabei sind $\sigma_1 V$, $\sigma_2 V$, $\sigma_3 V$ die auf ein einzelnes Molekül der Sorten 1, 2, 3 bezogenen Zustandssummen. $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ enthalten u. a. die nicht durch die Raumversperrung erfaßten Kräfte zwischen Lösungsmittel und Gelöstem.

Die freie Energie der Lösung wird nach (A 3), (A 1) unter Benutzung der Stirlingschen Formel

$$\log P! = P \log P - P \quad \text{(für große } P\text{)}:$$

$$F = -kT \log Z = -kT \left\{ N_0 \left[\log \sigma_0 + \log \left(V - v_0 N_0 - \sum_{i=1}^{3} v_i N_i \right) - \log N_0 + 1 \right] + \sum_{i=1}^{3} N_i [\log \sigma_i + \log V - \log N_i + 1] \right\}.$$

Aus der Gleichgewichtsbedingung (A 2) ergibt sich, wenn $\sum_{i=1}^{3} v_i N_i$ gegen $V - v_0 N_0$ vernachlässigt wird (nur dann ergibt sich das einfache Massenwirkungsgesetz) für die Variation $\delta N_1 = \delta N_2 = -\delta N_3$:

$$\log K = \log \left(\frac{N_1 N_2}{N_3} \frac{1}{V} \right) = -\frac{N_0 (v_1 + v_2 - v_3)}{V - v_0 N_0} \log \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\sigma_3}$$

$$= -\frac{(v_1 + v_2 - v_3)}{v_f} \log \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\sigma_3},$$

oder

$$K = \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\sigma_3} e^{-\frac{(v_1 + v_2 - v_3)}{v_f}},$$

Wenn die Schwingungen und Rotationen der Moleküle des Gelösten durch das Lösungsmittel nicht wesentlich beeinflußt werden, und die Dissoziationswärme im Gas und in der Lösung dieselbe ist, so ist $\sigma_1 \sigma_2 / \sigma_3$ nahe gleich dem entsprechenden Ausdruck im Gaszustand. Dann aber wird:

$$K_{\text{Lösung}} = K_{\text{Gas}} e^{-\frac{(v_1 + v_2 - v_3)}{v_f}},$$

und dies ist das im Text benutzte Resultat.

Herrn Prof. K. Ziegler, sowie meinem Bruder W. Hückel bin ich für wertvolle Diskussionen und Hinweise zu Dank verpflichtet.

Stuttgart, Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule.

Metallreflexion. IV [1]).

Elektrische Wellen in der Kurve.

Von **Ingo Ebeling** in Berlin.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Mai 1933.)

An einem Lechersystem, das teils geradlinig, teils krummlinig verläuft, wird gefunden, daß die Wellenlänge aufgeprägter elektrischer Schwingungen in den Kurven bis zu einem Mehrfachen größer ist als in den Geraden. Es wird ferner festgestellt, daß die Schwingungsdauer — selbstverständlich auf dem ganzen Doppeldraht von einheitlicher Größe — in einem derartigen „gemischten" System ebenso groß ist wie die Schwingungsdauer in einem rein geradlinigen System. Weil die Geschwindigkeit elektrischer Wellen auf geraden Strecken gleich der Lichtgeschwindigkeit ist, so hat es den Anschein, als ob die Geschwindigkeit auf gekrümmten Strecken bis zu einem Mehrfachen größer ist als die Lichtgeschwindigkeit. Während aber auf geraden Strecken die Signalgeschwindigkeit der Phasengeschwindigkeit gleichgesetzt werden kann, ist dies auf gekrümmten offenbar nicht zulässig. Auf eine Arbeit von Bourcier aus dem Jahre 1914 wird besonders aufmerksam gemacht. Nebenergebnis: Das Entladungsphänomen in Borgmannschen Röhren, eine regelmäßige Folge dicker Schichten bei Millimeter- bis Zentimeterabstand, besteht auch an Lechersystemen in nicht-röhrenförmigen Vakuumgefäßen.

Nachdem ich mich längere Zeit mit der Frage der Wellenbreite [„Amplitude"[2])] und danach mit der Frage befaßt hatte, ob nicht doch eine Längenänderung von Lichtwellen im Magnetfeld vor sich gehen könne, kam ich dazu, die Länge stehender elektrischer Wellen an krummlinigen Drähten, speziell an krummlinigen Doppeldrähten zu untersuchen.

---

[1]) Zu den früheren Arbeiten I und II (ZS. f. Phys. **32**, 489, 1925) und III (ebenda **58**, 333, 1929): Das Ergebnis der Arbeit „Metallreflexion I" ist in die Handbücher von Wien-Harms (**18**, 556, 1928) und von Geiger-Scheel (XXI, 188, 1929) aufgenommen worden, in der völlig neu bearbeiteten „Optik" des klassischen Werkes von Müller-Pouillet fand es jedoch neben der Arbeit von de Sélincourt [Proc. Roy. Soc. London (A) **107**, 247, 1925], die denselben Gegenstand behandelt, keine Berücksichtigung. In III bitte ich eine kleine Korrektur vorzunehmen; auf S. 341, Zeile 4 muß es heißen: 0,5 cm, nicht 0,5 mm. Gleichzeitig erinnere ich an die Berichtigung auf S. 862 desselben Bandes.

[2]) Unter Wellenbreite (Ausdehnung in der x- und in der y-Achse) soll die seitliche Erstreckung der Energie eines gerichteten Wellenzuges von bestimmter Farbe und Intensität verstanden sein, wie er z. B. mit dem Kiebitzschen oder einem der neueren „Beam"systeme hergestellt werden kann; wegen des Kiebitzschen Verfahrens (Leitantennen auf einem der Lecherdrähte) vgl. Verh. d. D. Phys. Ges. **4**, 576—580, 1906; Ann. d. Phys. **22**, 943—972, 1907.

Untersuchungen am Lechersystem sind bisher wohl zumeist an straff ausgespannten Drähten gemacht worden, und wenn man Krümmungen, wie z. B. beim Eintauchen der Drahtleitung in Flüssigkeitströge[1]), nicht vermeiden konnte, so hat man jedenfalls nur den geradlinigen Teil für die Messungen verwendet. Nur Hertz[2]) weist darauf hin, daß man die Drähte in beliebiger Weise gekrümmt am Meßinstrument vorbeilaufen lassen kann, ohne daß dadurch die Verhältnisse der elektrischen Schwingungen geändert würden, „in ähnlicher Weise wie es für die akustischen Schwingungen der Luft in Röhren nicht sehr wesentlich ist, ob die Röhren gerade oder gekrümmt sind[3])".

A. Wellenlänge von der Größenordnung des Krümmungsradius: $r = {}^{5}/_{1}$ bis ${}^{1}/_{10}\,\lambda$. Daß Hertz einen gewissen Einfluß der Krümmung auf die Wellenlänge immerhin für möglich gehalten hat, und zwar im Sinne einer Verkürzung der Wellenlänge, geht aus folgender Bemerkung, die sich auf das Eindraht-Lechersystem bezieht[4]), hervor: „Daß die erste Wellenlänge, von P (d. h. von der Parallelplatte zu einer der Oszillatorenplatten) ab gerechnet, kleiner erscheint, kann wegen der Anwesenheit der Platte und der Krümmung des Drahtes nicht wundernehmen."

Für gebogene Doppeldrahtleitungen habe ich, genau wie in dem soeben genannten Beispiel, zunächst in dem Fall, daß die Wellenlänge von der Größenordnung des Krümmungsradius ist, unter Zuhilfenahme bzw. Abänderung einiger der früheren Methoden gedämpfter Schwingungen die Wellenlänge im Kurvenstück zu messen versucht. Im folgenden sei eine Übersicht über die ausgeführten Versuche gegeben, die mir im ganzen nur eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür geboten haben, daß die Wellenlänge auf den gekrümmten Teilen, verglichen mit der auf den geraden Strecken, vergrößert ist.

Es lag nahe, das eigentlich immer nur zu Demonstrationen verwendete Verfahren der Aronsschen Röhren für Meßzwecke nutzbar zu machen.

---

[1]) Vgl. die Abbildung auf S. 506 im Lehrbuch der Physik von Chwolson, Bd. 4, 2. Hälfte, 2. Teil, 1924 (russisch 1914).

[2]) H. Hertz, Ges. Werke, Bd. 2 (1891), 3. Aufl., 1914.

[3]) H. Hertz, l. c. S. 202; H. B. Dixon, C. Campbell u. A. Parker [Proc. Roy. Soc. London (A) **100**, 1—26, 1922] haben sich vor Beginn ihrer Messungen der Schallgeschwindigkeit in heißen Gasen davon überzeugt, daß „preliminary experiments made in tubes up to 25 mm in diameter showed that a sound wave traversed the length of a coiled tube — as mesured along the axis — in the same time as it travelled through the tube when straight"; der Außendurchmesser der in ihrer Arbeit abgebildeten Quarzglas„spule" aus sieben Windungen scheint 42 cm gewesen zu sein.

[4]) H. Hertz, l. c. S. 122.

Der Versuch, einen unter Petroleum arbeitenden linearen Oszillator (Wellenlänge = 5 cm) an die passend gebogenen Enden der in Fig. 1 gezeigten rechts geschlossenen Anordnung anzukoppeln, scheiterte wohl wegen der zu geringen Intensität der Schwingung; dagegen zeigten sich bei Weg-

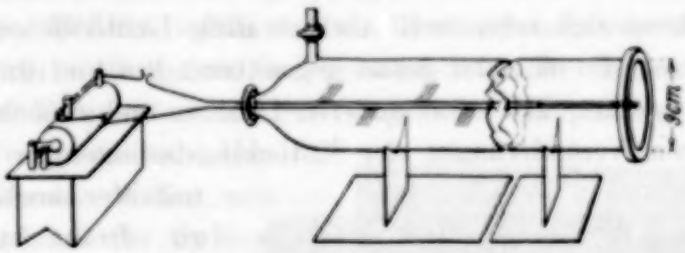


Fig. 1.

lassung der Petroleumfunkenstrecke ähnliche Erscheinungen wie die von Borgmann[1]) entdeckten Leuchtphänomene. Aussehen der Leuchterscheinung und günstigste Anordnung für ihre Hervorbringung bei unserem in Kohlensäureatmosphäre von etwa 1 mm Druck ausgeführten Versuch[2]) gehen aus Fig. 1 hervor. — Borgmann hat seine Ergebnisse, die anscheinend wenig Beachtung gefunden haben, weil weder von dem Entdecker selbst noch von anderen der Versuch einer Erklärung gemacht worden ist, aus der Beobachtung leuchtender Scheiben, „Linsen", Wölkchen und Ringe gewonnen, wie sie an Drähten, die nur mit dem einen Induktorpol verbunden waren, auftraten; zur Deutung der Erscheinungen gibt er nur den kurzen Hinweis: „Wie es ja auch von vornherein klar ist, rufen die elektrischen Prozesse in dem an einen Induktorpol angeschlossenen Draht das Entstehen von elektrischen Schwingungen hervor." — Um sicher zu gehen, daß die Leuchterscheinung nicht durch die Nachbarschaft der Rohrwandung gestört wird (Borgmann selbst hat bereits einen Zusammenhang zwischen

Fig. 2.

[1]) J. Borgmann, Phys. ZS. **2**, 651, 659, 1901; **3**, 433—440, 565—569, 1902 (mit 22 Reproduktionen photographischer Aufnahmen); zuerst der französischen Akademie mitgeteilt (C. R. **130**, 1179, 1900).

[2]) Gleichzeitiger Übergang eines großen und eines kleinen Funkens.

Rohrdurchmesser und Abstand der Lichtlinsen festgestellt), um zudem gleichzeitig den Einfluß der Krümmung auf die Halbwellenlänge fests zustellen (wenn es sich hierbei um Wellen handelt!), wurde nunmehr daaus zwei Stahlnadeln von 7 mm Abstand bestehende offene System in einem Gefäß untersucht, wie es Fig. 2 zeigt. Bei einem Druck von etwa 20 mm Hg lassen sich zehn, wohl auch zwanzig Lichtbällchen auf jedem Draht gewinnen, die einander genau gegenüberstehen und ihre Lage nur unwesentlich ändern. Bei etwas anderen Drucken und zunächst noch unkontrollierbaren Veränderungen der Entladungsbedingungen zeigen sich mitunter auch von Draht zu Draht übergehende Lichtbänder — wie die Sprossen einer Leiter —, oft kurz nacheinander mehrere Systeme von verschiedenem Sprossenabstand, die in rascher Bewegung von dem offenen Ende weg begriffen sind. Bei dieser letzteren Art des Vorganges variiert der Sprossenabstand schätzungsweise von 4 bis 10 mm; für die ruhiger stehenden, erstgenannten Gebilde ist der Abstand kleiner als der Abstand der Drähte voneinander. Nachdem sich somit die „Leuchterscheinung in Form stehender Wellen" auch im nicht-röhrenförmigen Vakuumgefäß herstellen ließ, konnten Glaswände, sogar als Träger der Leiter, wieder eingeführt werden. Das in Fig. 3 gezeigte Vakuumgefäß trägt innen einen auf einer 7 mm starken Spiegelglasplatte sorgfältig angeklebten, blanken Kupferdraht und außen auf einer 7 mm abstehenden Fensterglasplatte einen entsprechenden Stanniolstreifen. Das Ganze erhielt seine Festigkeit und Exaktheit durch Distanzstücke aus Spiegelglas. Die Leitersprossen der Leuchterscheinung hatten hier einen Abstand von schätzungsweise 10 mm. Bei der durch Fig. 2 dargestellten Anordnung, eher noch bei der zuletzt

Fig. 3.

genannten (Fig. 3), glaube ich eine gewisse Vergrößerung der Sprossenabstände, zumal in den beiden engeren Kurven der Fig. 3, festgestellt zu haben. Die Beobachtung wird durch die Instabilität der Leuchterscheinung recht erschwert. Außerdem wäre erst zu beweisen, daß es sich um stehende Wellen handelt.

In einem 20 Liter-Gefäß, das ein Lechersystem von der in Fig. 4 gezeigten Form enthielt (von außen verstellbare Brücke an Seidenfäden innerhalb des Rezipienten und fest eingestellte Endplatte), wurden zwei bewährte Verfahren zur Herstellung stehender Wellen ausprobiert. Zunächst das Colleysche[1]), das auf exakte Herstellung schwach gedämpfter Wellen von wenigen Dezimetern Größe Anspruch macht: Auf die Ausbildung des eigenartigen Senders dieser Anordnung habe ich große Sorgfalt verwendet und im übrigen die sogenannte „erste Colleysche Methode" in der Weise auf die Vakuumbeobachtung der Wellen längs dem sekundären System zu erweitern versucht, daß ich den Oszillator in Vertikalstellung innerhalb seines Petroleumgefäßes über dem Lechersystem anbrachte. Das Funktionieren der Colleyschen Anordnung scheint von der richtigen Wahl des Induktoriums sowie von gewissen Kleinigkeiten in hohem Maße abhängig zu sein[2]); ich habe im ganzen Druckbereich von einigen Zehnteln Millimetern bis zu 20 mm kein bzw. nur spurenweises Leuchten an den Drähten beobachten

Fig. 4.

[1]) A. R. Colley, Phys. ZS. **10**, 329—340, 1909; **10**, 657—664, 1909; **11**, 324—331, 1910.

[2]) Eine nach der Colleyschen Originalapparatur kopierte Anordnung enthielt z. B. sechs Funkenstrecken statt der in den Colleyschen Arbeiten erwähnten vier (zwei weitere Vorfunken in Petroleum); vgl. G. Mie, Phys. ZS. **11**, Schlußbemerkung auf S. 1039 (1035—1039), 1910. Zur Kritik des Colleyschen Verfahrens: H. Rukop, Ann. d. Phys. **42**, 529 unten und S. 530 oben (489—532), 1913.

können. Mehr Erfolg scheint die Aronssche Methode[1]) zu versprechen, für deren Ausbau es ja nur vorteilhaft ist, wenn auch die verschiebbare Brücke, deren Einstellung für die Wellenlänge maßgebend ist, im Vakuum untergebracht werden kann. Hier bekam ich lebhaftes Leuchten der Drähte, jedoch nicht in deutlich wellenartiger Lichtverteilung, vielleicht wegen der zu geringen Größe (und damit Intensität) der im Bereich von 50 bis 70 mm variierten gewählten Halbwellenlänge. Über die Brückeneinstellung in diesem Fall gibt die Fig. 4 Aufschluß; die Verschiebungen beim Verfahren nach Colley wurden im wesentlichen im unteren Teil des Drahtsystems, also etwas oberhalb der Krümmung, vorgenommen, um bei größtmöglicher Intensität der Schwingung eine Stellung angenäherter Halbierung auf dem ganzen System aufzusuchen, d. h. zwei Halbwellen auf ihm unterzubringen.

B. Wellenlänge wenig größer als der Krümmungsradius: $r = {}^1/_5$ bis ${}^1/_{30}\,\lambda$. Hier habe ich mich der Methode ungedämpfter Wellen bedient, und zwar habe ich ausschließlich mit einer Welle von 300 cm Länge gearbeitet[2]), wenngleich die Größe dieser (eindeutig festgelegten und kräftigen) elektrischen Welle wohl mit den Abmessungen der Versuchsräumlichkeiten im

[1]) L. Arons, Wied. Ann. **45**, 553, 1892.

[2]) Die von L. Bergmann für die Zwecke der Demonstration in Schulen vorzüglich durchgebildete Methode (Versuche mit hochfrequenten, ungedämpften elektrischen Schwingungen und kurzen elektrischen Wellen. Berlin und Bonn, Ferd. Dümmlers Verlag, 1932. 87 S.) wird sich auch für Meßzwecke zweifellos bewähren: es handelt sich um Weiterbildung eines an sich bekannten Verfahrens; am ähnlichsten ist den Bergmannschen Anordnungen, die ich bei meinen Versuchen in der aus Fig. 5 ersichtlichen Form verwendet habe, die Zeichnung von J. S. Townsend u. J. H. Morrell, Phil. Mag. (6) **42**, 265, 1921, Fig. 1, untere Hälfte; Zuführung der Hochspannung unmittelbar am Kondensator, Übergang auf Netzanschluß und Wahl einer geeigneten Röhre (Telefunken RS 55) sind für den Erfolg der Methode wesentlich. — Die Wahl der geeigneten Zuführungsstelle für die Hochspannung erinnert ein wenig an den für ein verwandtes Gebiet gemachten Vorschlag von F. Braun, eine Lechersche Doppelleitung gewissermaßen nicht erst von der ersten Brücke ab zu rechnen, sondern sie vielmehr an den Gegenplatten der Oszillatorplatten beginnen zu lassen, d. h. den Schließungsbogen gesondert auszuführen, die Brücke also nur zum Nachweis, nicht zur Erzeugung der Drahtwellen zu verwenden [Phys. ZS. **3**, Fußnote zu S. 146, Spalte 1 (143—148), 1902]. — Das ebenfalls von Bergmann (Ann. d. Phys. **85**, 961, 1928) ausprobierte TMC-Rohr ist kürzlich von E. May u. H. Schaefer (ZS. f. Phys. **73**, 452, 1932) für Messungen am Lechersystem verwendet worden.

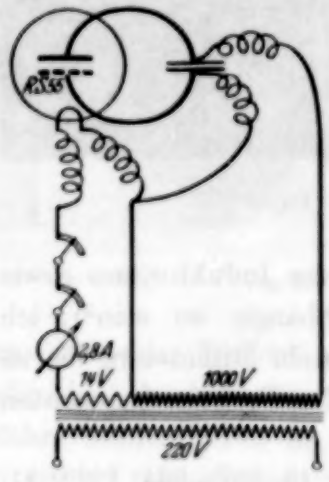


Fig. 5.

Mißverhältnis stand. Zwei Systeme von der in Fig. 6 skizzierten Form, bestehend aus 4 mm dicken Kupferdrähten von 5 cm Abstand, induktiv an den Oszillatorkreis angekoppelt, gaben (durch Verschieben der Plattenbrücke, Auflegen von Drahtbrücken, verschiedenartiges Anbringen von Indikatorglühlämpchen ausgemessen) im Mittel folgende Knotenabstände in cm: 142, 143,4, 142,3, 143,9, 149,3 (Summe: 720,9, Mittel: 144,2); 144, 141, 142, 147 (Summe: 574, Mittel: 143,5). Eine andere Anordnung war die in Fig. 7 wiedergegebene, wobei 1 mm dicke Kupferdrähte von

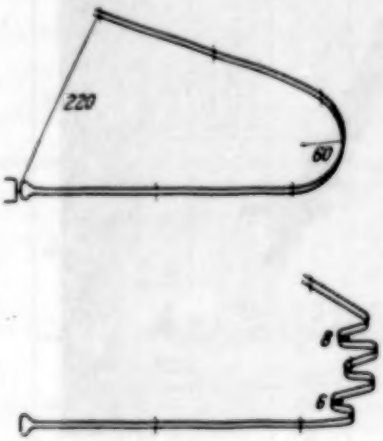


Fig. 6.

Fig. 7.

5 cm Abstand zur Verwendung kamen; hier sind die Werte: 153, 142,3, 146,5 (Summe: 441,8, Mittel: 147,3). Aus beiden Versuchsreihen gewinnt man den Eindruck, daß eine wenn auch geringfügige Vergrößerung der Wellenlängen nun nicht in den Kurven selbst, wohl aber im Anschluß an sie vorhanden sein dürfte[1]).

C. Wellenlänge bedeutend größer als der Krümmungsradius: $r = {}^1/_{200}$ bis ${}^1/_{1000}\,\lambda$. Einander gegenüberliegende Teile des Doppeldraht-Lechersystems sind als Drahtrollen[2]) ausgebildet: 1. Drahtrollen liegen neben-

[1]) Dies Ergebnis braucht, wenn es sich bei der Wiederholung unter günstigen Verhältnissen bestätigen sollte, mit den Befunden des Abschnittes C, wo sich deutliche Effekte erst bei viel kleineren Krümmungsradien ergeben, nicht in Widerspruch zu stehen, weil im Fall C das Problem durch die gegenseitige Anordnung der kleinen Windungen erweitert wird. Bei der Wiederholung von *B* muß man in der Lage sein, den Abstand Oszillator—Leitungsende größer nehmen zu können; außerdem ist es erforderlich, noch mehrere gerade Strecken auf das Kurvenstück folgen zu lassen.

[2]) Zunächst nur auf Kreiszylinderfläche aufgewunden.

einander[1]); 2. Drahtrollen liegen ineinander[2]). Sämtliche Versuche sind in Tabelle 1[3]) (Fig. 8) dargestellt.

Bei Versuch Nr. 5 und Nr. 9 ist als Kriterium der richtigen Einstellung auf die Knotenstellen (Halbwellenlängen-Endpunkte) eine besondere Probe ausgeführt worden. Statt des in allen anderen Fällen vorgenommenen Entlangführens einer Plattenbrücke, die jeweils den Breitenabmessungen der Systeme angepaßt war[4]), wobei ein Aufleuchten des Glühlämpchens in der

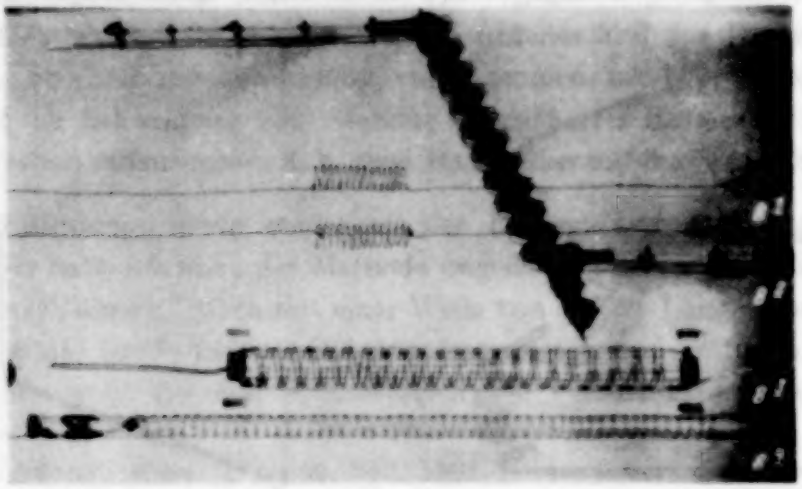


Fig. 8.

Ankoppelungsschleife des Lechersystems gleichzeitig mit einer leichten Schwächung des Indikatorglühlämpchens an der Röhre eintrat, wurde jetzt der erste Halbwellenabschnitt des Lechersystems durch Abschließen mit einer Drahtbrücke als „Resonanzstrahler" für Drahtwellen verwendet: Die zur Auffindung der anschließenden Knotenstellen des Systems benutzte Plattenbrücke stand immer dann an den richtigen Stellen, wenn das hell brennende Indikatorlämpchen der Koppelungsschleife eine leichte Schwächung zeigte; das an der Röhre befindliche Lämpchen wurde davon kaum noch berührt. Beim Wegnehmen der Drahtbrücke blieben die Einstellungen der Plattenbrücke merklich die gleichen. Damit ist der wichtige

---

[1]) Zunächst nur im gleichen Drehungssinn.

[2]) In gemeinsamer Fläche.

[3]) Alle Abstände sind Lichtmaße, beim Krümmungsradius ist die halbe Drahtdicke einbegriffen (alle Längenangaben in Zentimeter). Anfang und Ende jeder Windung ist aus Fig. 10 (*A* und *E*) zu ersehen.

[4]) Wenn die Spulen auf Glas gewickelt waren, mußte außerdem die verwendete Plattenbrücke in der Verbindungslinie ihrer Durchbohrungen halbiert sein.

Tabelle 1.

	C_1					C_2			
Versuch Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Abbildung	–	–	–	–	8[1]	8[2]	8[3]	–	8[4]
Material des Drahtes	Kupfer (halbhart)		käufl. Antenne (vernick. Messing?)		Kupfer (weich)	Kupfer (weich)	käufl. Antenne (verk. Stahl)	wie bei 3 und 4	Kupfer (weich)
Material der Unterlage	Luft				Luft (Seidenfäden)	Luft (Isolierkarton)	Luft (Glasröhren, Seidenfäden)	Glas	
Ebenen der Koppelungsschleife u. des 1. Doppeldrahtabschnitts	aufeinander $\perp$ (wie auf Fig. 7)					einander $\parallel$ (wie auf Fig. 6)		aufeinander $\perp$ (wie auf Fig. 7)	
Drahtdicke	0,08		0,05		0,08	0,08	0,15	0,05	
Drahtabstand (bei C_1 auf der geraden Strecke)	$>10 \rightarrow <10$		5			0,65	0,4	0,17	0,25
Einfach- bzw. Doppelwindungen Abstand voneinander	(1,6)	1,6	$0{,}5_9$ $0{,}5_7$	$1{,}4_3$	0,62	2,2	1,2	0,71	0,67
Anzahl Wdgn. a. jed. Draht	30	11	110 117	102	14	11	23	70	54
Krümmungsradius	(1,4)	1,4	$0{,}3_5$	0,6	$1{,}3_5$	2,6	2,1	$0{,}5_5$	1,1
Anzahl der Halbwellen	2		3	2		3	2		3
Länge und Unterteilung der Halbwellen	$45+\overset{\frown}{130}$	15_3	15_2		152	145	—	$146+\overset{\frown}{9}$	151
	$\overset{\frown}{110}+60$	$44+\overset{\frown}{89}+42$	$\overset{\frown}{220}$	$\overset{\frown}{186}$	$61+\overset{\frown}{115}+69$	$\overset{\frown}{149}$	—	$\overset{\frown}{199}$	$(2)+\overset{\frown}{262}$
	—	—	$\overset{\frown}{233}$	—	—	$\overset{\frown}{22}+126$	—	—	$\overset{\frown}{106}+125$
Geschwindigkeit $(c_x = n \cdot c)$; n	(1,13)	(1,14)	1,45 1,53	1,22	(1,61)	$1{,}0_2$	$1_{,0}$	$1{,}3_0$	$1{,}6_8$

Nachweis gebracht, daß die Einfügung von gekrümmten Stücken, z. B. innerhalb der zweiten Halbwelle die Schwingungszahl auf dem Lechersystem nicht verändert hat; außerdem ist die Oszillatorwelle in ihrer Länge ungeändert geblieben: die Schwingungszahl des Gesamtsystems Oszillator und Lecherleitung hat sich nicht verändert: die Koppelung zwischen Oszillatorschleife und Lechersystemschleife wurde so lose wie jeweils möglich ausgeführt (3 bis 6 cm Abstand).

Nachdem wir so in den Fällen C_1 und C_2 Lechersysteme von völlig symmetrischer Ausbildung zur Verfügung hatten, bestand keinerlei Unklarheit mehr darüber, ob die Fortpflanzungsgeschwindigkeit durch den einen oder durch den anderen Leiter bestimmt wird. Die Bewegung, zum mindestens des Wellen„randes" erfolgt auf jeder einzelnen Windung der linken wie der rechten Spule mit derselben Geschwindigkeit und in dem gleichen Drehungssinn. Im Fall C_2 ist auch die Unsicherheit über die Verteilung der Geschwindigkeit quer zur Welle beseitigt. Daß die Welle im Doppeldrahtsolenoid etwa auf der einhüllenden Zylinderfläche entlangläuft, woraus sich eine Verringerung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit errechnen würde, halte ich für ausgeschlossen. Andernfalls wäre es nicht zu verstehen, daß die kleinen Plattenbrücken der Spule dieselbe Einstellungsschärfe (weniger als 1 mm) zeigen sollten wie auf der geraden Strecke. So kommt es z. B. vor, daß ein Knotenpunkt auf die rechte Seite der Spule hintrifft, der nächste unten liegt, daß man mit andern Worten Knotenpunkte übersehen würde, wenn man nicht jede einzelne Windung ringsum abtasten wollte[1]).

Berücksichtigt man, daß die Dielektrizitätskonstante der Unterlage bis zu einem gewissen Grade in die „Abstimmung" einer Spule eingeht[2]), so sind die von mir gefundenen Verlängerungen für die Fälle 8 und 9 (der Tabelle 1) wahrscheinlich noch um einen bestimmten Betrag zu erhöhen.

[1]) Anmerkung bei der Korrektur. Ich bin freundlicherweise darauf aufmerksam gemacht worden, daß auf den gekrümmten Strecken des Doppeldrahtsystems eine mehr oder weniger ausgeprägte Einsattelung der von Draht zu Draht quer herüberlaufenden Kraftlinien zu erwarten sei, genau so, wie sich eine elastische Haut, die man zwischen geraden Drähten ausgespannt hat, bei Krümmung derselben einbaucht; d. h. aber, daß man die Länge der Halbwellen nicht mehr auf den Drähten, sondern richtiger längs einer noch näher zu bestimmenden Linie der Einsattelung zu messen hätte. Diese Betrachtungsweise ist auf Eindrahtsysteme jedoch nicht anwendbar, es sei denn, daß sich der Begriff einer unterhalb der Drähte liegenden Schwerpunktslinie für das Radialfeld der am Draht entlang laufenden strahlenden Energie aufstellen ließe.

[2]) Siehe im Phys. Handwörterbuch von A. Berliner u. K. Scheel unter „Eigenschwingung von Spulen (beide Enden frei)" (A. Esau).

Über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektrischer Wellen in Drahtspulen ist in Kohlrauschs Lehrbuch der praktischen Physik (15. Auflage, 1927) nur der Hinweis enthalten, daß die Geschwindigkeit in der Achse z. B. einer Spule von 24 mm Radius mit 25 Windungen/1 cm gleich $^1/_{150}$ Lichtgeschwindigkeit ist. Würde man hier den Wert entlang dem Draht benutzen, so fände man: $c/150$ längs 1 cm Achse $= 2{,}4 \cdot c$ längs den 360 cm Draht, die auf 1 cm Achse kommen. Die Bedenken, die man unwillkürlich dagegen hat, so zu rechnen, scheinen verstärkt worden zu sein durch den bekannten Vorlesungsversuch nach Seibt: enggewickelte Spulen mit parallel geführtem geraden Draht. Ein Analogon dazu ist der

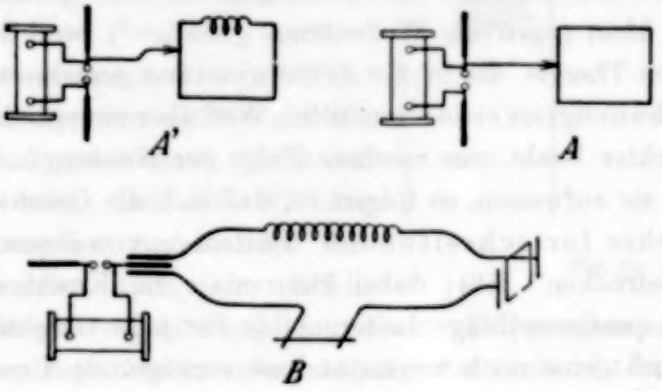


Fig. 9.

neue Vorlesungsversuch nach L. Bergmann[1]): auf der Spule, der ein gerader Draht parallel geführt ist, ist eine ganze Reihe von Knotenpunkten „zusammengedrängt". Man neigt meist dazu, die für eine Berechnung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit maßgebende Wellenlänge auf dem geraden Draht (oder — wie oben — auf der Achse der Spule) abzumessen; man findet dann die Geschwindigkeit in der Tat erheblich kleiner als die Lichtgeschwindigkeit. – F. Bourcier[2]) hat statt der Wellenlänge die Geschwindigkeit bestimmt, indem er den von Hertz[3]) nicht durch Messungen belegten Fall A' der Fig. 9 (hervorgegangen aus A) in einer etwas abgeänderten Form zum Vergleich der Geschwindigkeiten im geradlinigen und im gewundenen Teil benutzte (Fall B der Fig. 9; nach der Beschreibung in der Bourcierschen Arbeit dargestellt). Diese wichtige Anordnung, die einigermaßen un-

[1]) L. Bergmann, l. c. S. 61/62.

[2]) F. Bourcier, C. R. **158**, 1882—1884, 1914 (in der Akademiesitzung vom 15. Juni 1914 vorgelegt).

[3]) H. Hertz, l. c. S. 38 unten (Figur auf S. 37).

beachtet blieb, unterliegt der gleichen Einschränkung wie die beiden vorher genannten (Seibt, Bergmann); auch hier verhindert die Unsymmetrie des Lechersystems fürs erste ein tieferes Eindringen in das Wesen des Vorganges: Bourcier erwähnt das Wort Lichtgeschwindigkeit überhaupt nicht. — Der Fall des Eindrahtsystems ist von Hertz verwendet worden, wo er die Interferenz der freien und der Drahtwelle beschreibt, dann aber verlassen, weil die seitliche Ausdehnung des Feldes um den Draht die theoretische und die praktische Behandlung erschwert. Offenbar an einem solchen Eindrahtsystem hat Hertz[1]) auch den Versuch gemacht, einen Teil der geraden Strecke durch ein aufgerolltes Stück zu ersetzen. Absichtlich hat er die seitlichen Abweichungen von der geraden Linie vernachlässigbar klein gegen die Wellenlänge gehalten[2]), weil dann nach der Maxwellschen Theorie, die in der Achsenrichtung gemessene Ausbreitung mit Lichtgeschwindigkeit erfolgen müßte. Weil aber ein spiralig aufgerollter oder ein gezackter Draht eine raschere Folge der Knotenpunkte zeigte, als glatte Drähte sie aufweisen, so folgert er, daß sich die Geschwindigkeit der „in der z-Achse fortschreitenden Wellen ... von ihrem Maximalwert beliebig herabdrücken" läßt; dabei kann man die Kraftlinienanordnung rings um das quasigeradlinige Leitergebilde für jede Geschwindigkeit angeben. Es muß „eine noch unverstandene verzögernde Ursache" auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen von Einfluß sein[3]). „In der Drahtlänge gemessen allerdings" bewegen die Wellen „sich schneller"[4]).

Mit der Feststellung, einen deutlichen Verlängerungseffekt an Drahtwellen im Fall C gefunden zu haben, wird die vorliegende Arbeit vorerst abgebrochen. Wie der Effekt von den Maßzahlen der Versuchssysteme abhängt, ist aus dem mitgeteilten Material noch nicht zu erkennen und wird nach einer kritischen Untersuchung der Methode auf Störeffekte[5]) quantitativ festzustellen sein.

Ob man, in grob mechanischem Sinn, von einer Schleuderwirkung auf die in der leitenden Oberflächenschicht der Drähte bewegten freien

---

[1]) H. Hertz, l. c. S. 169.

[2]) Daten des Hertzschen Versuchs, l. c. S. 169 (aufgerollter Draht, 560 cm Wellenlänge und 0,5 cm Radius der Spule) in der Ausdrucksweise, die wir oben für die im Kohlrauschschen Lehrbuch enthaltenen Angaben benutzt haben: $^1/_{18}\,c$ längs 160 cm Achse $= 2{,}9 \cdot c$ längs den 4000 cm Draht, die auf 160 cm Achse kommen.

[3]) H. Hertz, l. c. S. 11.

[4]) Ebenda, S. 169.

[5]) Unerwünschte Koppelungen und dergleichen; bei der Untersuchung der Methode lassen sich die Indikatorlämpchen leicht durch Lufthermometer ersetzen.

Elektronen sprechen darf, muß abgewartet werden; auch Reflexionen innerhalb der leitenden Haut wären zu berücksichtigen (Reflexionen an ihrer Außenbegrenzung in den Außenkurven, Reflexionen an ihrer inneren Begrenzung in den Innenkurven). Die durch C 2 als verändert erwiesene Kraftliniendichte wirkt außerdem wohl auf Weglängen und mittlere Geschwindigkeit der bewegten Ladungen zurück. — Wenn es sich um eine Schleuderwirkung handelt, so müßte ein Doppeldraht-Lechersystem, das in der Kurve abbricht, eine geradlinig weiterlaufende Vakuumwelle unter Beibehaltung der vergrößerten Geschwindigkeit ausstrahlen.

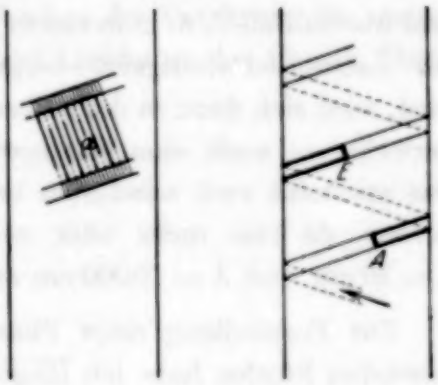


Fig. 10.

Der Abstand einer Doppelschiene von der andern wurde größer als der Schienenabstand genommen; damit soll nicht gesagt sein, daß die Wirkung zweier Schienenpaare aufeinander vernachlässigt werden kann; der Effekt einer Wellenlängenvergrößerung in einem Doppelschienensolenoid ist wie eine gegenseitige Auseinanderdrängung der senkrecht auf der Drahtoberfläche stehenden wenigen nach „außen" (in das Gebiet *a* auf der Zeichnung der Fig. 10) verlaufenden Kraftlinien; damit wäre an eine Interferenz stehender Wellen bzw. eine *Interferenz von Teilstücken stehender Wellen* gedacht.

Obwohl also die wirklichen physikalischen Vorgänge noch nicht bekannt sind, die zu einer Verlängerung von Halbwellen auf Kurvenstücken Anlaß geben, ist man versucht, das von M. v. Laue, A. Sommerfeld und L. Brillouin[1]) grundlegend behandelte Problem der Licht (signal) geschwindigkeit in dispergierenden Medien hier zur Erklärung heranzuziehen.

Sieht es doch so aus, als ob die vom Verfasser gefundene bzw. bestätigte Tatsache einer Verlängerung von Halbwellen eine Messung der *Phasengeschwindigkeit* darstelle. Andererseits handelt es sich bei Bourcier, der die Hertzsche Geschwindigkeitsmeßmethode (Fig. 9A) verwendet, wahrscheinlich um die *Gruppengeschwindigkeit*, oder genauer, um die *Energietransportgeschwindigkeit*.

---

[1]) M. v. Laue, Ann. d. Phys. **18**, 523, 1905; A. Sommerfeld, Phys. ZS. **8**, 841, 1907; Ann. d. Phys. **44**, 177, 1914; L. Brillouin, ebenda S. 203; C. R. **173**, 1167, 1921.

Es ist jedoch schwer, über die Einordnung der Erscheinungen in den Rahmen der genannten Theorien zu diskutieren, ehe nicht folgende Fragen gelöst sind:

1. Wie breit ist die verwendete Resonanzlinie ($\lambda = 300$ cm), und ist der Begriff Lumineszenzstrahlung hier überhaupt anwendbar?

2. Wenn in einem Gebilde, dessen Eigenschaften ungefähr dieselben sind wie im Fall C, d. h. in einem „dispergierenden Medium", eine gegenüber der Lichtgeschwindigkeit vergrößerte Phasengeschwindigkeit gefunden wird, wird sich dann in demselben Gebilde — bei einer anderen Experimentierwelle — auch eine *verringerte* Phasengeschwindigkeit finden lassen? Das erscheint zum mindesten unwahrscheinlich, aber es müßte gefordert werden, da eine mehr oder weniger starke Absorption z. B. zwischen $\lambda = 10$ cm und $\lambda = 10000$ cm angenommen werden kann.

Zur Feststellung einer Phasengeschwindigkeit $> c$ in stärker absorbierenden Stoffen habe ich längere Zeit im klaren, festen Fuchsin und im dampfförmigen Brom nach Interferenzstreifen im Gebiet $n \gtrless 1$ gesucht. An Drahtwellen war es aussichtsreicher, nach dieser Verlängerung zu forschen, weil man hier vom „Brechungsexponenten" 1,0000 ausgehen kann[1])[2]).

An der Durchführung der in dieser Arbeit beschriebenen Experimente hat meine Frau Helene mit unermüdlich gewährter Mitarbeit wesentlichen Anteil. Der Verfasser hatte den Vorzug, bereits im November 1931 Herrn Geheimrat Prof. Dr. K. Scheel, sowie anschließend Herrn Präsidenten

---

[1]) In einer Abhandlung, die den Begriff der Geschwindigkeit zum Gegenstand hat, statt mit fortschreitenden mit stehenden Wellen zu arbeiten, ist sicher zulässig, da wenigstens bei der Ausbildung einer stehenden Welle die aus der Beschaffenheit des Lichtes, sowie der Beschaffenheit des durchstrahlten Mediums resultierende Geschwindigkeit zur Geltung gekommen ist (Anmerkung bei der Korrektur). — In experimenteller Hinsicht bieten stehende Wellen den Vorteil, daß man den Übergang $c \rightarrow c_x$ oder $c_x \rightarrow c$ an Knotenpunkten erfolgen lassen kann, und dadurch erreicht, daß eine oder viele Halbwellen weitgehend gleichmäßig von derselben Beeinflussung (Geschwindigkeitserhöhung bzw. Geschwindigkeitserniedrigung) betroffen werden.

[2]) Besonders erwähnen muß man auch die Wellen an dielektrischen „Drähten", die nach Schriever ihre ausgezeichnete Stellung durch eine Seitenstrahlung erhalten haben könnten [O. Schriever, Ann. d. Phys. **63**, 657, Zeile 4 bis 1 von unten, 669, 1. Hälfte (645—673), 1920; vgl. D. Hondros, ebenda **30**, 905—950, 1909; D. Hondros u. P. Debye, ebenda **32**, 465—476, 1910].

Prof. Dr. F. Paschen über den Stand der Untersuchung berichten zu können.

Den Firmen Dr. H. Goeckel (Laboratoriumsbedarf), Glasschleiferei E. Boehnke, Charlottenburger Motorengesellschaft, Telefunken Ges. f. drahtlose Telegraphie in Berlin, sowie Meiser & Mertig in Dresden danke ich für exakte Ausführung der übertragenen Arbeiten und für rasche Lieferung.

Diese Arbeit vollendeten wir als ein Zeichen der Verehrung für meinen Vater, den deutschen Industriechemiker und Liebhaber der Physik, Herrn Dr. phil. Hans Ebeling.

Berlin, im April 1933.

[Mitteilung aus dem Hochspannungsinstitut Neubabelsberg der Technischen Hochschule Berlin[1]).]

Zur Fokussierbarkeit von Kathodenstrahlbündeln großer Ausgangsquerschnitte.

Von **Ernst Ruska** in Berlin.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Mai 1933.)

Es werden einfache geometrische Anordnungen vorgeschlagen, um fokussierbare Kathodenstrahlbündel mit großen Ausgangsquerschnitten zu erhalten. Der Strahlengang und die Größe des Brennflecks solcher Anordnungen wird unter der Annahme berechnet, daß die Elektronen von der Kathodenoberfläche diffus und mit Geschwindigkeiten austreten, die über einen gewissen Bereich verteilt sein können. Die einzelnen Anordnungen werden verglichen und es werden einige Fragen der praktischen Ausführung angeschnitten.

Bei Kathodenstrahlröhren zur Aufzeichnung schnellster Vorgänge, für die Bildzerlegung und Bilderzeugung, für stärkste örtliche Erhitzung sowie bei Röntgenröhren tritt immer wieder das gleiche Problem auf, einem Kathodenstrahl möglichst großer Leistung an einer Stelle einen möglichst geringen Querschnitt zu geben. Soweit man in solchen Röhren keine selbständige Gasentladung verwandte, wie bei manchen Röntgenröhren und Kathodenstrahlöfen, wurde die Elektronenquelle meistens möglichst punktförmig ausgebildet, um nach Zwischenschaltung irgendeines sammelnden Feldes (Spule, Elektroden, Raumladung) den erwünschten kleinen Querschnitt als elektronenoptisches Bild der Strahlquelle oder einer unmittelbar hinter dieser angeordneten kleinen Lochblende zu erhalten. Solche punktförmigen Elektronenquellen begrenzen natürlich den Strahlstrom in unerwünschter Weise.

Um auch Kathodenstrahlbündel mit großer Ausgangsfläche zu fokussieren, denken wir an eine Anordnung, bei der die emittierende Kathodenfläche als Ebene oder als Kugelkalotte ausgebildet ist, während die Anode — zum Strahldurchlaß siebförmig ausgebildet — aus einer parallelen Ebene bzw. aus einer konzentrischen Kugelkalotte besteht[2]) (Fig. 1). Zur Erzeugung eines Strichfokus kann entsprechend eine koaxiale

[1]) Vorstand: Prof. A. Matthias.

[2]) Solche Anordnungen wurden für die angegebenen Zwecke vor zwei Jahren vom Verfasser vorgeschlagen; vgl. auch M. Knoll und E. Ruska, Ann. d. Phys. **12**, 607, 1932, insbesondere Abschnitt V, S. 657.

Zylinderanordnung dienen. Wir benutzen also in solchen Anordnungen streng parallele, konzentrische oder koaxiale elektrische Niveauflächen zur Beschleunigung der Elektronen.

Eine notwendige Voraussetzung für die angestrebte Richtstrahlerwirkung (*homozentrische* Strahlenbündel) ist die Beschleunigung der Elektronen auf ein sehr hohes Vielfaches ihrer (thermischen) Austrittsgeschwindigkeit aus der Kathodenoberfläche, damit die Strahlen die Anodenfläche möglichst senkrecht durchsetzen (in den Figuren mußte hiervon mit Rücksicht auf Übersichtlichkeit abgewichen werden). Ein streng senkrechter Austritt, der zur Erreichung des angestrebten Zieles der ideale wäre, ist grundsätzlich unmöglich, da es nicht gelingt, den Einfluß einer zur Beschleunigungsrichtung senkrechten Komponente der Austrittsgeschwindigkeit auf die einzelne Elektronenbahn auszuschalten. Wegen der quadratischen Beziehung zwischen Geschwindigkeit und durchlaufener Spannung erhält z. B. ein Elektron, das aus der ebenen Kathode mit einer tangentialen Komponente seiner thermischen Geschwindigkeit von 1 Volt austritt, durch das homogene Feld bei einer Gesamtspannung von 10000 Volt nur eine Parallelrichtung von $\operatorname{tg}\beta_a = 1:100$ (vgl. Fig. 5). Wir erhalten also nur *annähernd* parallele oder konzentrische bzw. koaxiale Strahlbündel, was für die Betrachtung wesentlich ist.

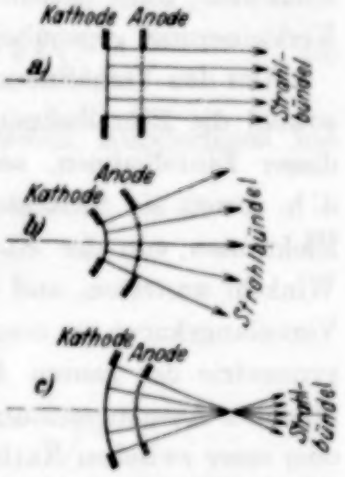


Fig. 1. Schematischer Schnitt durch die berechneten Anordnungen Kathode — Anode. a) Ebenes System, b) Konvexes System, c) Konkaves System.

Während bei der konkaven Anordnung (im folgenden kurz konk. A. bezeichnet) von selbst ein kleiner Nutzquerschnitt (Brennfleck) im Kugelzentrum entsteht (Fig. 1c), muß bei den beiden anderen Anordnungen, konv. A. (Fig. 1b) und eb. A. (Fig. 1a) erst eine Sammeloptik (S. O.) in den Strahlengang gesetzt werden, um eine Fokussierung zu erreichen. In allen Fällen erhalten wir also *kleine Nutzquerschnitte* trotz *großer Kathodenflächen* und damit bei großem Strahlstrom.

Bei passender Einstellung der Brechkraft der S. O. zwischen Elektronenquelle und dem Nutzquerschnitt erhalten wir in der gewünschten Entfernung von der Kathode im Falle der eb. A. das kleine Bild des unendlich fernen Querschnitts des rückwärts verlängerten Strahlbündels. Jedes in endlicher Entfernung erzeugte Bild eines unendlich fernen Querschnitts ist ein Punkt, es sei denn, daß der Querschnitt selbst unendlich ausgedehnt ist. Dies ist aber bei der eb. A. der Fall, so daß ein verkleinertes, aber doch endlich

großes Bild nach Maßgabe der Beschleunigungsverhältnisse, das ist der *Apertur*, entsteht. Quadratisch mit der Verkleinerung wächst die Stromdichte im Bild. Im Fall der konv. A. erhält man das — wiederum kleine — Bild des kleinen im Kugelmittelpunkt gelegenen Querschnitts des rückwärts verlängerten Bündels. Bei der konv. A. liegt der virtuelle Gegenstand im Endlichen; seine (scheinbare) Strahlstromdichte ist quadratisch zu seiner Verkleinerung gegenüber der physikalischen Emissionsfläche gesteigert.

Um den Verhältnissen rechnerisch nachzugehen, betrachten wir immer sowohl die Einzelbahnen der Elektronen, als auch die Gesamtheit aller dieser Einzelbahnen, soweit sie von einem Kathodenpunkt ausgehen, d. h. soweit sie *Elementarbündel* bilden. Wir nehmen dabei an, daß die Elektronen von der Kathodenfläche diffus, d. h. unter allen möglichen Winkeln austreten, und mit Geschwindigkeiten, die nach einer beliebigen Verteilungskurve um einen häufigsten Wert gruppiert sind. Bei der Kugelsymmetrie der ganzen Anordnung ist es für die Rechnung gleichgültig, ob dieser Ausgangszustand der Strahlung der tatsächlichen Kathodenfläche oder einer zwischen Kathode und Anode liegenden Kugelschale zugeordnet wird. Daher kann die Rechnung auch gegebenenfalls eine (kugelsymmetrisch verteilte) positive oder negative Raumladung berücksichtigen.

Konvexes Kugelsystem Kathode—Anode: Wir berechnen zuerst in Polarkoordinaten r, φ[1]) die Elektronenbahn für das konvexe Kugelsystem Kathode—Anode (vgl. Fig. 2 und die dort gegebenen Bezeichnungen). Das Elektron verläßt einen Punkt P der Kathodenfläche r_i (cm) mit der Anfangsgeschwindigkeit U_0 (Volt) unter dem Winkel α_0 zur Flächennormale $\varphi = 0$. Die Beschleunigungsspannung zwischen Kathode und Anode sei U_b, ihr Verhältnis zur Austrittsspannung der Elektronen aus der Kathode sei

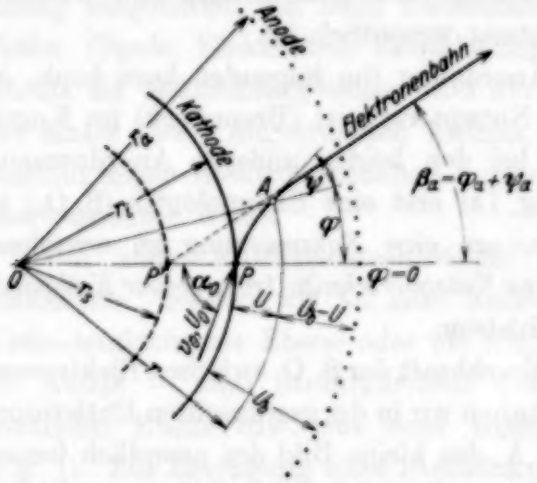


Fig. 2. Zur Berechnung der Elektronenbahn bei konzentrischen Niveauflächen.

$$\frac{U_b}{U_0} = V, \tag{1}$$

das Verhältnis des inneren zum äußeren Elektrodenradius sei

$$\frac{r_i}{r_a} = p. \tag{2}$$

[1]) Vgl. die Berechnung von Bahnen im $1/r^2$-Feld bei M. Planck, Einführung in die allgemeine Mechanik. 4. Kap. Leipzig 1928.

Zur Berechnung der Bahn bedient man sich zweier physikalischer Sätze. Nach dem *Energiesatz* bleibt die Summe aus kinetischer und potentieller Energie über die ganze Bahn konstant. Es gilt also, wenn v_0 die Austrittsgeschwindigkeit aus der Kathode, v die Geschwindigkeit im Bahnpunkt r, φ und U die Spannung zwischen Kathode r_i und der Kugelschale r ist

$$\frac{m}{2} v^2 + e\,(U_b - U) = \frac{m}{2} v_0^2 + e\,U_b. \tag{3}$$

Die Feldstärke (radial) zwischen den konzentrischen Kugelschalen hat bekanntlich den Wert

$$\mathfrak{E} = \frac{r_i}{1-p}\,\frac{U_b}{r^2}. \tag{4}$$

Daher gilt für die Spannung U

$$U = \int_{r_i}^{r} \mathfrak{E}\,\mathrm{d}r = \frac{r_i}{1-p}\,U_b\left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r}\right). \tag{5}$$

Nach Substitution von (5) in (3) und Division durch $m/2$ folgt

$$v^2 + 2\,\frac{e}{m}\,\frac{r_i}{1-p}\,\frac{U_b}{r} = v_0^2 + 2\,\frac{e}{m}\,\frac{U_b}{1-p} = C_1, \tag{6}$$

wobei C_1 eine Energiekonstante des Systems ist.

Nach dem *Flächensatz* gilt für die Bewegung in jedem zentralen Kraftfeld, daß der Radiusvektor der Bahn in gleichen Zeiten gleiche Flächen bestreicht. Die Größe dieser in der Zeiteinheit überstrichenen Fläche folgt in unserem Fall aus dem Bewegungszustand beim Austritt aus der Kathode. Es gilt

$$r \cdot r\,\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}t} = v_0 r_i \sin\alpha_0 = C_2, \tag{7}$$

wobei C_2 eine durch den Anfangszustand festgelegte Konstante ist. Ersetzen wir v in (6) durch

$$v^2 = \left(\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t}\right)^2 + \left(r\,\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}t}\right)^2 \tag{8}$$

und substituieren weiter $\mathrm{d}t$ durch (7), so läßt sich die Zeit eliminieren und man erhält als Differentialbeziehung zwischen r und φ

$$\mathrm{d}\varphi = \frac{C_2\,\mathrm{d}r}{r\sqrt{C_1 r^2 - C_2^2 - 2\,\dfrac{r_i}{1-p}\,\dfrac{e}{m}\,U_b\,r}}. \tag{9}$$

Ihre Lösung ist

$$\varphi = \arccos \frac{C_2^2 + \frac{r_i}{1-p}\frac{e}{m} U_b r}{r\sqrt{\left(\frac{r_i}{1-p}\frac{e}{m} U_b\right)^2 + C_1 C_2^2}} - C_3 = \arccos \frac{k+r}{qr} - C_3, \quad (10)$$

wenn

$$\frac{C_2^2}{\frac{r_i}{1-p}\frac{e}{m} U_b} = k \quad (11)$$

und

$$\sqrt{1 + \frac{C_1 C_2^2}{\left(\frac{r_i}{1-p}\frac{e}{m} U_b\right)^2}} = q \quad (12)$$

gesetzt wird. Damit folgt r zu

$$r = \frac{k}{q\cos(\varphi + C_3) - 1}. \quad (13)$$

Die Integrationskonstante C_3 berechnen wir aus der Grenzbedingung

$$r = r_i \quad \text{für} \quad \varphi = 0 \quad (14)$$

zu

$$\cos C_3 = \frac{k + r_i}{q \cdot r_i}. \quad (15)$$

Nach trigonometrischer Umformung von $\cos(\varphi + C_3)$ in (13) und Substitution von (15) erhalten wir für r

$$r = \frac{k}{\frac{k+r_i}{r_i}\cos\varphi - \sqrt{q^2 - \left(\frac{k+r_i}{r_i}\right)^2}\sin\varphi - 1}, \quad (16)$$

und nach Wiedereinführung der ursprünglichen Größen des Problems

$$\left.\begin{aligned} r &= \frac{r_i}{\left(1 + \frac{V}{2\sin^2\alpha_0(1-p)}\right)\cos\varphi - \operatorname{ctg}\alpha_0 \sin\varphi - \frac{V}{2\sin^2\alpha_0(1-p)}} \\ &= \frac{r_i}{(1+n)\cos\varphi - \operatorname{ctg}\alpha_0 \sin\varphi - n}, \end{aligned}\right\} \quad (17)$$

wobei gesetzt wurde

$$\frac{V}{2\sin^2\alpha_0(1-p)} = n. \quad (18)$$

Für die weiteren Überlegungen elektronenoptischer Natur interessiert in erster Linie der Neigungswinkel β der Bahn im Aufpunkt r, φ gegen die Normale im Ausgangspunkt $\varphi = 0$. Es gilt, wenn ψ der Winkel zwischen Bahntangente und Radiusvektor im Punkt r, φ ist, aus geometrischen Gründen

$$\beta = \varphi + \psi. \tag{19}$$

Da

$$\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}\varphi} = r_i \frac{(1+n)\sin\varphi + \operatorname{ctg}\alpha_0 \cos\varphi}{[(1+n)\cos\varphi - \operatorname{ctg}\alpha_0 \sin\varphi - n]^2} = \frac{r^2}{r_i}[(1+n)\sin\varphi + \operatorname{ctg}\alpha_0 \cos\varphi] \tag{20}$$

ist, ergibt sich für ψ

$$\operatorname{tg}\psi = \frac{r}{\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}\varphi}} = \frac{r_i}{r} \frac{1}{(1+n)\sin\varphi + \operatorname{ctg}\alpha_0 \cos\varphi}. \tag{21}$$

Für die Betrachtung der optischen Eigenschaften des geradlinigen Strahlbündels hinter der Anode müssen die Winkel φ_a, ψ_a und β_a beim Durchtritt durch die Anode bekannt sein. Da wir annähernd senkrechten Durchtritt vorausgesetzt haben, gilt

$$\varphi \ll \frac{\pi}{2}; \quad \psi \ll \frac{\pi}{2}; \quad \beta \ll \frac{\pi}{2} \tag{22}$$

und als Voraussetzung hierzu

$$V \gg 1; \quad n \gg 1. \tag{23}$$

Wir dürfen daher in den strengen Gleichungen (17) und (21) $\sin\varphi$ und $\cos\varphi$ durch die ersten Glieder ihrer Reihen ersetzen[1]). Für $r = r_a$ erhalten wir aus (17) mit

$$\sin\varphi_a = \varphi_a; \quad \cos\varphi_a = 1 - \frac{\varphi_a^2}{2} \tag{24}$$

eine quadratische Gleichung für φ_a

$$(1+n)\left(1 - \frac{\varphi_a^2}{2}\right) - \varphi \operatorname{ctg}\alpha_0 - n = p \tag{25}$$

und deren Lösung

$$\varphi_a = \frac{\operatorname{ctg}\alpha_0}{1+n}\left(-1 + \sqrt{\frac{2(1+n)}{\operatorname{ctg}^2\alpha_0}(1-p) + 1}\right). \tag{26}$$

---

[1]) Man kommt natürlich zum gleichen Ergebnis, wenn man die strenge (quadratische) Gleichung für $\sin\varphi_a$ löst und die sich aus $V \gg 1$ ergebenden Vernachlässigungen nachträglich macht.

Ersetzen wir hierin n wieder durch die ursprünglichen Variablen nach (18) und beachten wir (23), so ergibt sich bei Vernachlässigung von Gliedern geringerer Größenordnung

$$\varphi_a = 2\,(1-p)\,\frac{\sin\alpha_0}{\sqrt{V}}. \tag{27}$$

ψ_a folgt aus (21) mit $r = r_a$ zu

$$\operatorname{tg}\psi_a = \frac{p}{(1+n)\sin\varphi_a + \operatorname{ctg}\alpha_0\cos\varphi_a} \approx \frac{p}{(1+n)\,\varphi_a + \operatorname{ctg}\alpha_0} \approx \psi_a \tag{28}$$

und nach den gleichen Maßnahmen wie nach (26)

$$\psi_a = p\,\frac{\sin\alpha_0}{\sqrt{V}}. \tag{29}$$

Weiter wird dann nach (19)

$$\beta_a = \varphi_a + \psi_a = (2-p)\,\frac{\sin\alpha_0}{\sqrt{V}}. \tag{30}$$

Wir berechnen nun noch den Schnittpunkt der rückwärts verlängerten Richtung des Strahls beim Austritt aus der Anode mit der Ausgangsnormale und bezeichnen seine eine Koordinate mit r_s. Nach Fig. 3 gilt — wieder für kleine Winkel φ_a und ψ_a —

$$\frac{\operatorname{tg}\varphi_a}{\operatorname{tg}\beta_a} = \frac{r_a - r_s}{r_a} = 1 - \frac{r_s}{r_a} = \frac{\varphi_a}{\beta_a} \tag{31}$$

und nach Substitution von (19), (27) und (29)

$$\frac{r_s}{r_a} = \frac{1}{\frac{2}{p} - 1}; \quad \frac{r_s}{r_i} = \frac{1}{2-p}. \tag{32}$$

Da die Lage dieses Schnittpunktes unter den gemachten Voraussetzungen ($V \gg 1$) von α_0 und V unabhängig ist, so scheinen alle vom Punkt P ($\varphi = 0$, $r = r_i$) der Kathodenfläche mit variablem α_0 und U_0 ausgehenden Elektronen nach ihren Durchtritt durch die Anode geradlinig vom Punkt P' ($\varphi = 0$, $r = r_s$) herzukommen. Für eine in das Bündel eingeschaltete S. O. liegt also der scheinbare Gegenstand (die geradlinig emittierende Fläche) auf der Kugelschale r_s. Das Verhältnis ihres Radius zu dem der tatsächlich emittierenden Kugelschale hängt nur noch vom Radienverhältnis p der emittierenden Schale zur Anodenschale ab.

Den kleinsten durch Brennweitenvariation der S. O. erzielbaren Brennfleck erhalten wir indessen nicht als Bild der Kugelschale r_s, sondern als

Bild des engsten Querschnitts des rückwärts verlängerten Strahlbündels. In Fig. 4 ist der Verlauf eines Elementarbündels, sowie die (reelle und virtuelle) Begrenzung des gesamten von der Kathode ausgehenden Strahlbündels gezeichnet. Aus geometrischen Gründen liegt der (virtuelle) engste Querschnitt im Zentrum der Kugelanordnung, solange die Apertur der ganzen Elektronenquelle ζ groß ist gegen die Elementarapertur β_a. Der engste Querschnitt verschiebt sich nur unbedeutend nach der Kathode hin, wenn die Elementaröffnungen aufhören von geringerer Größenordnung

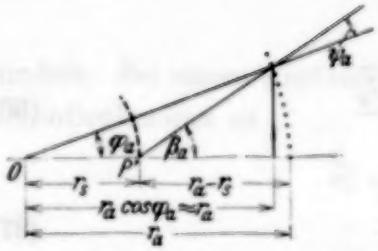


Fig. 3. Zur Bestimmung der scheinbaren Kathodenkalotte.

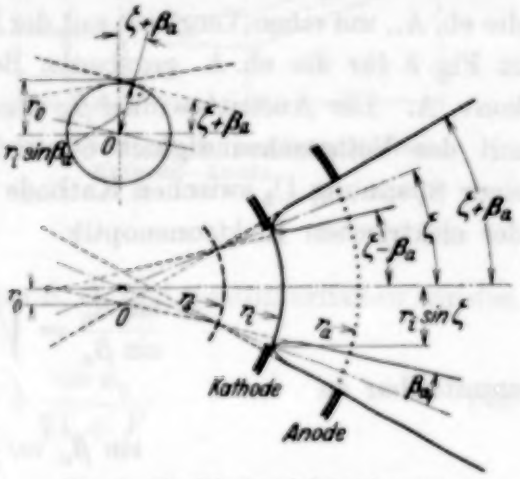


Fig. 4. Strahlenbündel bei konvex emittierenden Kugelelektroden.

zu sein als die gesamte Kathodenapertur. Die Verschiebung ist außerdem relativ zu den drei ausgezeichneten Radien (r_s, r_i, r_a) um so kleiner, je geringer die Elementardivergenz ist. Für den halben Durchmesser r_0 des engsten Querschnittes erhalten wir (vgl. Fig. 4)

$$r_0 = r_s \frac{\sin\beta_a}{\cos(\zeta+\beta_a)} \approx r_s \frac{\beta_a}{\cos\zeta} \tag{33}$$

und für sein auf den halben Kathodendurchmesser bezogenes Maß M nach Substitution von (30) und (32)

$$M = \frac{r_0}{r_i \sin\zeta} = \frac{\sin\alpha_0}{\sqrt{V}} \frac{2}{\sin 2\zeta}. \tag{34}$$

Die geringste Verkleinerung tritt ein, wenn alle möglichen Austrittswinkel α_0, d. h. solche bis zu $\alpha_0 = \pi/2$ (streifender Austritt) berücksichtigt werden. Praktisch ist der Fleck wohl immer kleiner, da auf die kleinen Austrittswinkel der größte Teil der Emission entfällt. Im äußersten Fall wird

$$M_{\max} = \frac{2}{\sqrt{V}\sin 2\zeta}. \tag{35}$$

Für eine Glühkathodenanordnung ($U_0 = 2$ Volt) ergibt sich beispielsweise bei einer Kathodenapertur von $2\zeta = 30^0$ ($\sin 2\zeta = 0{,}5$) und bei einer Spannung $U_b = 20000$ Volt (also $V = 10000$) eine Verkleinerung des Brennflecks gegenüber dem Kathodendurchmesser von

$$M_{max} = \frac{2}{\sqrt{10000 \cdot 0{,}5}} = \frac{1}{25}.$$

Ebenes System Kathode—Anode: Wir berechnen im folgenden auch die eb. A., um einen Vergleich mit der konv. A. durchführen zu können. Die in Fig. 5 für die eb. A. gegebenen Bezeichnungen entsprechen denen der konv. A. Der Austrittswinkel β_a eines die Kathode unter dem Winkel α_0 mit der Voltgeschwindigkeit U_0 verlassenden Elektrons ergibt sich bei einer Spannung U_b zwischen Kathode und Anode nach der Grundgleichung der elektrischen Elektronenoptik

$$\frac{\sin \alpha_0}{\sin \beta_a} = \sqrt{\frac{U_0 + U_b}{U_0}} \tag{36}$$

unmittelbar zu

$$\sin \beta_a = \frac{\sin \alpha_0}{\sqrt{1 + V}}. \tag{37}$$

Die Schnittweite $e + d$ des rückwärts verlängerten Strahls auf der Ausgangsnormalen ergibt sich durch eine gewöhnliche Fallbewegungsrechnung zu

$$e + d = 2d \left(\frac{\cos^2 \alpha_0}{\sqrt{V}} + 1 - \frac{\cos^2 \alpha_0}{\sqrt{V}} \sqrt{\frac{V}{\cos^2 \alpha_0} + 1} \right). \tag{38}$$

Setzen wir wieder wie früher v als groß gegen 1, und damit kleine Winkel β_a voraus, so vereinfacht sich (38) zu

$$e + d = 2d \left(1 - \frac{\cos \alpha_0}{\sqrt{V}} \right) \approx 2d. \tag{39}$$

Wie zu erwarten, gibt es also auch bei der eb. A. zu jedem Kathodenpunkt P einen zugeordneten Punkt P', von dem alle von P ausgehenden Elektronen unabhängig von α_0 und U_0 geradlinig herzukommen scheinen. Für eine vorgeschaltete S. O. scheint also die Kathode um ihren Abstand von der Anode weiter entfernt zu liegen[1]). Erzeugen wir (Fig. 6) auf einem

[1]) Vgl. die Diskussion dieses Falles bei H. Busch, Arch. f. Elektrot. **18**, 583—594, 1927 auf S. 589.

Bildschirm mit der S. O. den kleinsten Querschnitt (Brennfleck), so ist dieser wieder nicht das Bild der scheinbaren Kathode, sondern das Bild des unendlich fernen Querschnitts des rückwärts verlängerten Strahlen-

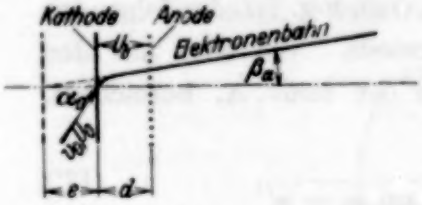


Fig. 5. Zur Berechnung der Elektronenbahn bei parallelen Niveauflächen.

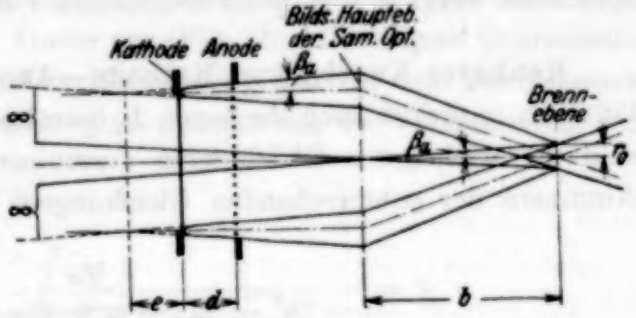


Fig. 6. Strahlenbündel bei parallelem System Kathode—Anode.

bündels. Bei einem Abstand b zwischen S. O. und Schirm erhalten wir den Brennfleckradius zu

$$\overset{\blacktriangle}{r}_0' = b\,\beta_a = b\,\frac{\sin\alpha_0}{\sqrt{1+V}}. \tag{40}$$

Vom Abstand des Elektrodensystems von der S. O. ist die Fleckgröße unabhängig, da der abgebildete Querschnitt im Unendlichen liegt.

Vergleich zwischen ebener und konvexer Anordnung: Für das Bild des (virtuellen) engsten Querschnitts der konv. A. folgt bei der Gegenstandsweite a zwischen Kugelmittelpunkt und S. O.

$$\overset{\blacktriangle}{r}_0' = \frac{b}{a}\,r_0 = \frac{b}{a}\,\frac{\sin\alpha_0}{\sqrt{V}}\,\frac{r_i}{\cos\zeta}. \tag{41}$$

Die Gleichsetzung der beiden Bilder liefert die Beziehung

$$a = \frac{r_i}{\cos\zeta} \approx r_i. \tag{42}$$

Vergleichen wir also eine eb. und konv. A. mit gleichem (hohem) Beschleunigungsverhältnis und gleicher Kathodengröße, so werden die von beiden A. durch eine S. O. im gleichen Bildabstand b erzeugten kleinsten reellen Querschnitte dann einander gleich, wenn die konv. A. unmittelbar vor der S. O. liegt. In diesem Fall ergibt sich dann auch für beide A. der gleiche freie Durchmesser der S. O. Während man aber

bei der eb. A. kein Mittel mehr in der Hand hat, um die Bildgröße zu beeinflussen, wird das Bild bei der konv. A. kleiner, wenn man mit dem System von der S. O. sich entfernt. Allerdings ist dann auch ein entsprechend vergrößerter freier Durchmesser der S. O. notwendig.

Konkaves Kugelsystem Kathode—Anode: In völlig analoger Weise läßt sich natürlich auch die konk. A. berechnen (vgl. Fig. 7). Im folgenden sind die wichtigsten Gleichungen zusammengestellt. Sie sind mit den Nummern der entsprechenden Gleichungen bei der konv. A. bezeichnet.

$$r = \frac{r_a}{-(n'-1)\cos\varphi + \operatorname{ctg}\alpha_0 \sin\varphi + n'}, \tag{17'}$$

$$n' = \frac{p}{1-p}\,\frac{V}{2\sin^2\alpha_0}, \tag{18'}$$

$$\varphi_i = 2\,\frac{1-p}{p}\,\frac{\sin\alpha_0}{\sqrt{V}}, \tag{27'}$$

$$\pi - \psi_i = \frac{1}{p}\,\frac{\sin\alpha_0}{\sqrt{V}}, \tag{29'}$$

$$\beta_i = (\pi - \psi_i) - \varphi_i = \frac{2p-1}{p}\,\frac{\sin\alpha_0}{\sqrt{V}}, \tag{30'}$$

$$\frac{r_s}{r_i} = \frac{1}{2p-1}; \quad \frac{r_s}{r_a} = \frac{1}{2-\frac{1}{p}}, \tag{32'}$$

$$r_0 = \frac{r_s \sin\beta_i}{\cos(\zeta+\beta_i)} \approx r_s\,\frac{\beta_i}{\cos\zeta}, \tag{33'}$$

$$M = \frac{r_0}{r_a \sin\zeta} = \frac{\sin\alpha_0}{\sqrt{V}}\,\frac{2}{\sin 2\zeta}. \tag{34'}$$

Bei dieser Anordnung entsteht entweder ein virtuelles Bild auf der gleichen Seite des Kugelmittelpunktes[1]) mit einem Radius $r_s > r_a$, solange

[1]) Bildet man den Ausdruck: $r_s - r_a / r_a - r_i$ und sucht seinen Grenzwert für $p \to 1$, so ergibt sich dieser zu 1, ebenso wie in dem Fall der konv. A. der Grenzwert $r_i - r_s / r_a - r_i$. Beide A. entsprechen für $p = 1$ der eb. A., für die sich bereits eine scheinbare Rückverlegung der Kathode um ihren Abstand von der Anode gezeigt hatte.

$p > 1/2$ (Fig. 7a), oder es entsteht ein reelles Bild auf der anderen Seite des Zentrums, d. h. von entgegengesetzter Krümmung mit einem Radius $-r_i > r_a$, solange $p < 1/2$. (Fig. 7c). Im Grenzfall $p = 1/2$ treten alle von einem Kathodenpunkt mit verschiedenem α_0 und U_0 herkommenden Elektronen parallel durch die Anode aus (Fig. 7b). Der engste Querschnitt liegt immer im Zentrum. Seine Verkleinerung gegenüber dem Durchmesser der emittierenden Kathodenschale r_a ist dieselbe wie die Verkleinerung des

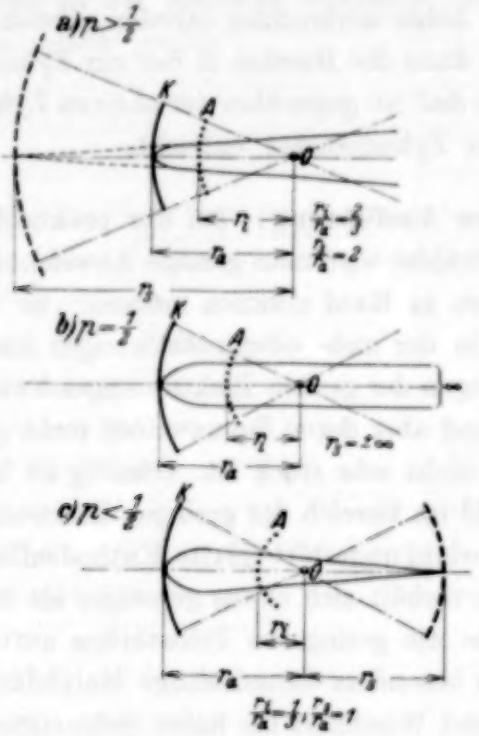


Fig. 7. Strahlenbündel bei konkav emittierenden Kugelelektroden. a) Virtuelle Kathodenabbildung. b) Unendlich ferne Kathodenabbildung. c) Reelle Kathodenabbildung.

(virtuellen) engsten Querschnitts bei der konv. A. gegenüber der Kathodenschale r_i. Eine S. O. ist bei der konk. A. zur Erzeugung eines reellen Brennfleckes nicht mehr nötig.

Zylindrische Systeme Kathode—Anode: Bei den Zylinderanordnungen hat das elektrische Feld keine Rotationssymmetrie zur optischen Achse mehr. Da die Emission von jedem Kathodenpunkt mit verschiedenen Richtungen und Austrittsgeschwindigkeiten erfolgt, sind die Verhältnisse in der Ebene der Zylinderachse *qualitativ* dieselben wie bei der eb. A. Die *Größe* des parallelen Feldes ist allerdings nicht mehr konstant, sondern verläuft mit $1/r$. In der zur Zylinderachse senkrechten Ebene herr-

schen ähnliche Verhältnisse wie bei den Kugelanordnungen, nur daß das Feld jetzt zu $1/r$ statt zu $1/r^2$ proportional verläuft.

Als reellen engsten Querschnitt der konk. Zyl. A. erhält man demnach einen zur Zylinderachse parallelen schmalen Streifen von der Länge der emittierenden Kathode bzw. durchlässigen Anode. Eine in den Strahlengang der konv. Zyl. A. geschaltete S. O. fokussiert, wenn die Brennweite gleich der Bildweite ist die Strahlenbüschel in der Achsenebene des Zylinders, so daß ein zu dieser Achse senkrechter Streifen entsteht. Bei einer kürzeren Brennweite werden dann die Büschel in der zur Zylinderachse senkrechten Ebene fokussiert, so daß ein gegenüber der aktiven Zylinderlänge verkürzter Streifen parallel zur Zylinderachse entsteht.

Zur praktischen Ausführung: Bei der praktischen Ausführung derartiger Elektronenstrahler wird man geringe Abweichungen von den theoretischen Verhältnissen in Kauf nehmen müssen. So wirken z. B. alle die kleinen Öffnungen in der sieb- oder netzförmigen Anode als einzelne Zerstreuungslinsen. Wegen der großen Elektronengeschwindigkeit beim Durchfliegen der Anode sind aber deren Brennweiten recht groß, so daß die zerstreuende Wirkung nicht sehr stark ist. Günstig ist bei derartigen Anordnungen, daß das Feld im Bereich der geringen Elektronengeschwindigkeiten den theoretischen Verlauf ungestört (glatte Kathodenflächen) beibehält. Die konvexe Anordnung verhält sich etwas günstiger als die konkave, weil hier an der Anodenfläche die geringeren Feldstärken auftreten. Als Anodenmaterial eignen sich besonders dünndrähtige Molybdängewebe wegen ihrer guten Biegbarkeit und Weichheit bei hoher Schmelztemperatur. Bei einer Drahtstärke von $^2/_{100}$ mm und der sehr geringen Maschenweite von $^1/_{10}$ mm (100 Maschen/mm^2) kommt man immerhin noch auf eine Durchlässigkeit von 64%.

Es versteht sich von selbst, daß man bei der praktischen Ausführung zur Vermeidung störender Randfelder Kathode und Anode auf ihrer einander zugekehrten Seite über den aktiven Bereich hinaus erweitert. Ein von dem der konv. A. nicht sehr verschiedenes Beschleunigungsfeld erhält man auch ohne Netz nur durch eine zur konv. Kathode konzentr. Anode mit einer einzigen größeren Bohrung, durch die die Niveauflächen in den Außenraum konvex hinausgedrängt werden.

Führt man zur Vermeidung der Netzwirkung die Anodenschale als Folie aus, so tritt bei relativ zur Foliendicke geringen Geschwindigkeiten eine völlig diffuse Zerstreuung ein, die die angestrebte Fokussierung un-

möglich macht. Um diese Zerstreuung einigermaßen unschädlich zu machen, müßte man schon sehr hohe Spannungen an das System legen.

Als Äquipotentialkathoden eignen sich indirekt oder durch Elektronenbeschießung geheizte Oxydkathoden im Hochvakuum, da sie bei Ionenbildung zerstört würden. Eine sehr gute Richtstrahlwirkung (geringe Elementardivergenz und daher kleiner Brennfleckdurchmesser) läßt sich wegen der geringen Austrittsgeschwindigkeiten bei lichtelektrischer Auslösung der Elektronen an der Kathode erreichen. Hier ist indessen der gesamte Strahlstrom relativ gering.

Eine neue Kompensationsmethode zur genauen Messung höherer Spannungen.

Von **E. Hess** in Halle.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Mai 1933.)

Es wird eine indirekte Methode zur elektrostatischen Messung höherer Spannungen beschrieben. Sie arbeitet mit Kompensation und zeichnet sich durch besondere Genauigkeit aus.

Gelegentlich geplanter Zählrohruntersuchungen erschien die genaue Messung höherer Gleichspannungen von Interesse. Die gebräuchlichen direkten und indirekten Methoden gehen nicht über die Genauigkeit von 1% hinaus. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, die Grenze bis zu $1^0/_{00}$ zu treiben. Es wurde einer statischen Methode der Vorzug gegeben, weil diese ohne erhebliche experimentelle Schwierigkeiten einer großen Genauigkeit fähig ist[1]). Die unter diesen Gesichtspunkten entwickelte Apparatur zeigt Fig. 1[2]).

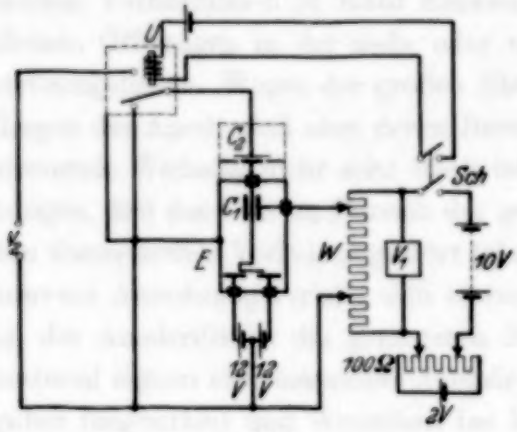


Fig. 1.

Die zu messende Spannung influenzierte über einen Schutzringkondensator C_2 eine Ladung Q_2 auf die Nadel eines vereinfachten Duantenelektrometers E[3]). Den dadurch entstehenden Ausschlag kompensierte jedoch sofort eine entgegengesetzt gleiche Ladung Q_1, welche durch die Spannung V_1 über den Influenzierungsring C_1 erzeugt wurde. Waren diese beiden Ladungen gleich, so blieb die Elektrometernadel in Ruhe. Diese Ruhelage war ein sehr empfindliches Reagens auf kleine Schwankungen von V_2. Wie noch gezeigt werden wird, gelang es, eine Spannungsänderung von V_2 um $1^0/_{00}$ ihres Wertes noch bequem nachzuweisen. Da V_1 C_1 und C_2 bekannt waren, konnte V_2 aus der Gleichung

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \qquad (1)$$

berechnet werden.

---

[1]) H. Lampe, ZS. f. Phys. **79**, 254, 1932.

[2]) Eine ähnliche Anordnung wurde schon von Th. Wulf in der Phys. ZS. **11**, 1090, 1910 beschrieben, jedoch ohne die für höhere Genauigkeit wesentliche Kompensationsmethode, vgl. auch A. Hinzpeter, Ann. d. Phys. **17**, 1, 1933.

[3]) K. Engel u. W. S. Pforte, Phys. ZS. **32**, 81, 1931.

Mittels eines elektromagnetisch betätigten Umschalters U war es möglich, die influenzierende Platte des Kondensators C_2 entweder an Spannung oder an Erde zu legen. Diese Platte maß 100 mm im Durchmesser. Die andere Belegung war dauernd mit der Elektrometernadel verbunden und hatte einen Durchmesser von 3 mm Größe. Der äußere Schutzringdurchmesser betrug 160 mm. Der Abstand beider Belegungen wurde durch drei Bernsteinisolatoren gewahrt, deren Höhe auf $10 \pm 0{,}01$ mm festgelegt war. Eine genauere Skizze dieser Anordnung zeigt Fig. 2.

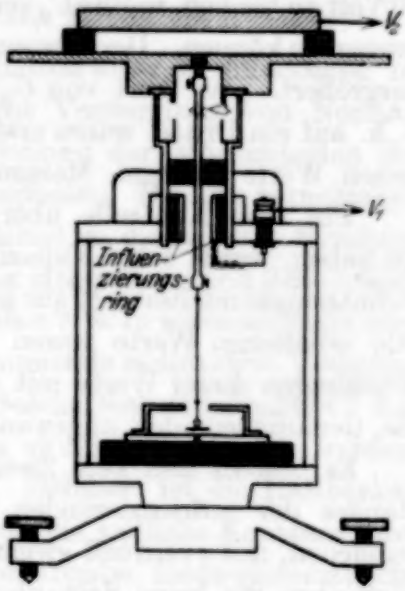


Fig. 2.

Die Empfindlichkeit des Elektrometers ergab bei 2 m Skalenabstand und $\pm$ 12 Volt Duantenspannung etwa 150000 E.-Q./mm.

Die Spannung V_1 wurde von einer fünfzelligen Accumetbatterie geliefert. Die eigentliche Kompensationsspannung wurde von einem Spannungsteiler (Feussnerkompensator) W abgegriffen. Durch Gegenschaltung eines Akkumulators über einen zweiten Spannungsteiler war es möglich, die immer vorhandene Überspannung der Batterie so zu kompensieren, daß an den Klemmen des Spannungsteilers stets $10 \pm 0{,}01$ Volt lagen. Kontrolliert konnte dies durch ein Siemens-Millivolt und -Amperemeter werden, dessen Meßbereich bis 15 Volt ging. Ein Skalenteil war 0,1 Volt äquivalent. Der Spannung von 0,01 Volt entsprach ein Ausschlag des Schneidenzeigers um seine eigene Breite, war also durchaus noch zu beobachten. So war eine Meßgenauigkeit von $1\,^0/_{00}$ auf der Kompensationsseite gesichert.

Die Einschaltung der zu messenden Spannung und der Kompensationsspannung konnte durch gekoppelte Schalter gleichzeitig geschehen, um ein absolutes Stillstehen des Lichtzeigers bei Ladungsgleichheit zu gewährleisten.

Die Bestimmung des Influenzierungsfaktors von C_1 geschah nach einer bekannten Methode[1]). Er wurde zu 0,671 festgestellt. Nach derselben Methode auch C_2 zu eichen, erwies sich als untunlich, da C_1 etwa 85 mal größer war als C_2. Daher wurde eine auf $1\,^0/_{00}$ genau bekannte Spannung V_2 von 103,0 Volt benutzt, um C_2 aus der Gleichung (1) zu berechnen. Gemessen

[1]) G. Hoffmann, Elektrostatik; in Wien-Harms, Handb. d. Exper.-Phys. Bd. 10, S. 135.

wurde V_2 ebenfalls mit Hilfe eines Voltmeters, bei dem ein Skalenteil einer Spannung von 1 Volt entsprach. Mit Hilfe eines etwa 10fach vergrößernden Mikroskops mit Okularmikrometer geschah die feinere Ablesung. Es ergab sich ein Wert für C_2 von $0{,}007817 \pm 0{,}000007$ cm. Dieser Wert von C_2 machte eine Messung von Spannungen bis zu 700 Volt hinauf mit einer Genauigkeit von $1\,^0/_{00}$ möglich. Da es aus verschiedenen Gründen wünschenswert schien, bei einer Kompensationsspannung von maximal 10 Volt zu bleiben, mußte C_2 verkleinert werden, um noch höhere Spannungen messen zu können. Der Abstand der beiden Belege wurde auf $30 \pm 0{,}30$ mm vergrößert. Der Wert von C_2 sank dadurch auf $0{,}002605 \pm 0{,}000002$ cm, d. h. auf ein Drittel seines ersten Wertes, was zu erwarten war. Mit diesem neuen Werte gelangen Messungen bis zu 1100 Volt.

Um eine Kontrolle über die Genauigkeit der Bestimmung von C_2 zu haben, wurde seine Kapazität nach der Maxwellschen Formel für den Schutzringkondensator[1]) aus seinen geometrischen Abmessungen berechnet. Die erhaltenen Werte waren $0{,}007815_5$ cm und $0{,}002604_6$ cm. Die Abweichungen dieser Werte mit den oben angegebenen liegen unter $1\,^0/_{00}$, was die Genauigkeit der angewandten Methode besonders vor Augen führt.

Es besteht nun kein Zweifel, daß durch weiteres Vergrößern des Abstandes der influenzierenden Platte von der mit dem Meßsystem verbundenen, mit eventuell gleichzeitigem Vergrößern von V_1, der Meßgrenze nach oben hin keine Schranken gesetzt sind, solange nur Proportionalität zwischen Influenzierungsfaktor und Plattenabstand gewahrt ist. Dabei bleibt jedoch die Meßgenauigkeit von $1\,^0/_{00}$ durchaus erhalten, könnte sogar noch gesteigert werden, da durch Erhöhen der Duantenspannung die Empfindlichkeit des Elektrometers praktisch noch fünfmal so groß gemacht werden kann wie die, welche zunächst hier angewandt wurde. Auch durch Verfeinerung der Messung der Kompensationsspannung (ebenfalls nach einer Kompensationsmethode) könnte die Genauigkeit noch wesentlich gesteigert werden.

Herrn Prof. Dr. G. Hoffmann fühle ich mich für die Anregung zu dieser Arbeit, sein ständiges Interesse und für bereitwilligst zur Verfügung gestellte Institutsmittel zu großem Dank verpflichtet.

Halle, Institut für Experimentalphysik.

[1]) Cf. Maxwell, Treatise on Electricity and Magnetism I. S. 322.

Zur Kenntnis der Radiumlösungen.

Von **A. Becker** in Heidelberg.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. April 1933.)

Im Anschluß an frühere Untersuchungen ist die Emanationsabgabe von Radiumlösungen systematisch weiterverfolgt worden in der Absicht, einerseits die zeitliche Beständigkeit von Normallösungen für längere Zeiträume zu prüfen, andererseits den Einfluß chemischer oder physikalischer Eingriffe in Lösungen auf deren Emanationsabgabe quantitativ festzustellen.

Die Kenntnis der radioaktiven Eigenschaften einer Radiumlösung ist wichtig sowohl im Hinblick auf die vielfache Verwendung von Normallösungen zu Eichzwecken als für die Beurteilung der Möglichkeiten der zuverlässigen radioaktiven Analyse von Flüssigkeiten. Die hier vornehmlich auftretenden Fragen sind diese: 1. Wieweit gelingt es, die zeitliche Konstanz einer Radiumlösung durch geeignete Wahl der Herstellung und Zusammensetzung und die Art des Gebrauchs sicherzustellen? 2. In welchem Maße wird das für Emanationsmessungen in Betracht kommende radioaktive Verhalten einer radiumhaltigen Flüssigkeit durch deren Beschaffenheit beeinflußt? Auf diese beiden Hauptfragen soll im folgenden einzeln eingegangen werden.

1. Die Haltbarkeit von Radiumlösungen. Definiert ist die Haltbarkeit einer Radiumlösung im radioaktiven Sinne durch die zeitliche Konstanz ihrer durch das Zerfallsgesetz festgelegten Emanationsabgabe. Erste systematische Untersuchungen[1]) hierüber haben gezeigt, daß sachgemäß hergestellte Normallösungen, deren Gehalt zwischen etwa 0,02 und 0,0000005 mg Ra/g variierte, innerhalb 8 Jahren (1914 bis 1922) keine Veränderung erfahren haben, welche die Unsicherheit der Messung von maximal 1 % überstiege. Damit ist festgestellt worden, daß die Herstellung von Radiumlösungen tatsächlich unter Bedingungen durchführbar ist, welche bei richtiger Behandlung einen völlig unveränderten Zustand dieser Lösungen zum mindesten für eine längere Reihe von Jahren gewährleisten. In Übereinstimmung hiermit ist durch neuere Messungen[2]) nachgewiesen worden, daß auch die Radiumlösungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt der Bedingung der Konstanz über einen Zeitraum von nahe gleicher Größe genügen.

Die oben genannten Lösungen sind inzwischen weiter benutzt und in letzter Zeit erneut systematisch geprüft worden, so daß nunmehr ein Urteil über deren Haltbarkeit für einen Zeitraum von 18 Jahren möglich ist. Gleichzeitig war es möglich, eine der früher (1923) erhaltenen Lösungen

[1]) A. Becker, ZS. f. anorg. Chem. **124**, 143, 1922.

[2]) P. Ludewig u. E. Lorenser, ZS. f. Phys. **13**, 284, 1923; **21**, 258, 1924; W. Bothe, ebenda **16**, 266, 1923; **46**, 896, 1928.

der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt[1]) zum Vergleich heranzuziehen. Die Prüfung des Absolutgehaltes stützt sich auf zwei Urannormallösungen, die in der früher vorgeschriebenen Weise aus der seinerzeit[2]) eingehend untersuchten Uranpechblende hergestellt worden sind. Es handelt sich also gegenwärtig um dieselbe als festes und daher unveränderliches Erzpulver verfügbare Normalsubstanz, die auch den älteren Messungen zu grunde lag, so daß der Vergleich aller Messungen untereinander durchaus einwandfrei ist.

Es wurden im ganzen neun Präparate untersucht, die folgendermaßen definiert sind:

1. Ur a: hergestellt durch Auflösung von 73 mg Pechblende mit einem Gehalt von $161{,}3 \cdot 10^{-7}$ mg Ra[3]).
2. Ur b: hergestellt durch Auflösung von 59,3 mg Pechblende mit einem Gehalt von $131 \cdot 10^{-7}$ mg Ra.
3. P. T. R. 1075: Normallösung der Reichsanstalt vom Jahre 1923 mit einem angegebenen Sollgehalt von $33{,}3 \cdot 10^{-7}$ mg Ra.
4. Ra 27: hergestellt 1922 aus der Altlösung *L* 4[4]), enthaltend $146{,}2 \cdot 10^{-7}$ mg Ra und schon damals wiederholt[5]) untersucht und seither mehr als 50mal zu anderen Messungen benutzt.
5. Ra 40: neu hergestellt durch Entnahme von $197 \cdot 10^{-7}$ mg Ra aus der Altlösung Ra *N*, die in den vergangenen Jahren vielfach zu Probeentnahmen gedient hat.
6. Ra 41: neu hergestellt durch Entnahme von $241 \cdot 10^{-7}$ mg Ra aus der gleichen Altlösung Ra *N*.
7. Ra 42: neu hergestellt durch Entnahme von $119 \cdot 10^{-7}$ mg Ra aus einer ebenfalls schon 1914 abgeschlossenen und seither nicht benutzten Altlösung Ra *N* 4 mit einer Konzentration von $93 \cdot 10^{-7}$ mg Ra/g.
8. Ra 43: neu hergestellt aus der Altlösung Ra *N* 2, die nur ein einziges Mal 1922 zu einer Probeentnahme benutzt worden ist, enthaltend $95{,}6 \cdot 10^{-7}$ mg Ra.
9. Ra 44: enthaltend $272{,}8 \cdot 10^{-7}$ mg Ra, hergestellt aus einer seit 1914 unbenutzt gebliebenen Altlösung Ra *N* 3 mit einer Konzentration von $47{,}2 \cdot 10^{-5}$ mg Ra/g.

Alle Präparate wurden zum Zwecke der Emanationsmessung in Gluckerfläschchen üblicher Form, die in bekannter, sorgfältiger Weise vorpräpariert waren, eingeschmolzen. Ihre Messung erfolgte mehrfach nach verschiedenen Erholungszeiten mit Hilfe des Emanometers[6]), das mit einem Quadrantelektrometer verbunden war.

---

[1]) Vgl. A. Becker, ZS. f. Phys. **21**, 312, 1924. Von den drei von Herrn Prof. Geiger freundlichst zur Verfügung gestellten Lösungen Nr. 1074, 1075 und 1076 wurden Nr. 1074 und 1076 damals untersucht; die frühere Nummernangabe ist leider durch zwei Versehen entstellt.

[2]) A. Becker u. P. Jannasch, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. **12**, 1, 1915.

[3]) Einem Urangehalt der Pechblende von 64,97 v. H und dem Verhältnis $\text{Ra} : \text{Ur} = 3{,}40 \cdot 10^{-7}$ entsprechend.

[4]) Vgl. A. Becker, ZS. f. anorg. Chem. **124**, 146, 1922.

[5]) Vgl. A. Becker, l. c. und ZS. f. Phys. **21**, 313, 1924.

[6]) A. Becker, Strahlentherapie **15**, 365, 1923.

	Präparat	Ur a		Ur b		P. T. R. 1075		Ra 27		Ra 40		Ra 41		Ra 42		Ra 43		Ra 44	
	Emanometer-Angaben berechnet auf volle Erholung des Präparats	128,5	170,5	107,3	136,0	26,9	34,8	114,4	151,3	153,3	193,4	185,5	238,2	99,0	126,0	76,4	100,2	220,7	286,8
		130,4	170,8	105,0	137,2	27,2	35,1	115,4	148,9	154,6	194,8	190,2	244,4	97,2	123,9	78,2	101,6	222,1	289,2
		132,4	170,2	106,1	135,5	26,5	34,5	117,1	151,7	152,5	194,4	190,4	240,0	96,9	124,7	77,5	99,9	219,8	283,4
		131,4	170,9	106,1	139,4	27,2	35,2	116,6	150,8	151,2	196,4	186,0	241,2	96,5	124,2	77,3	100,7	221,4	289,1
		130,3	170,2	106,3	138,0	26,2	34,2	116,4	151,2	151,0	193,0	189,1	244,7	97,3	124,8	76,9	100,1	221,9	289,0
		131,0	166,5	106,5	137,6	26,4	34,4	—	—	150,3	196,1	185,5	239,7	—	—	—	—	220,5	284,7
		130,0	170,6	105,8	136,8	26,4	34,3	—	—	154,3	197,3	186,6	245,1	—	—	—	—	220,9	286,9
		129,4	170,7	—	—	—	—	—	—	—	—	186,9	246,0	—	—	—	—	—	—
		132,2	170,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		130,5	168,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		130,7	168,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
a	Mittel absolut	130,6	169,8	106,1	137,2	26,7	34,6	116,0	150,8	152,5	195,1	187,5	242,4	97,4	124,7	77,3	100,5	221,0	287,0
b	Verhältnis . .	1	1	0,812	0,808	0,204	0,204	0,888	0,888	1,168	1,150	1,436	1,428	0,746	0,734	0,592	0,592	1,693	1,690
c	Mittel relativ .	1		0,810		0,204		0,888		1,159		1,432		0,740		0,592		1,692	
d	Mittel relativ .	1,234		1		0,252		1,096		1,431		1,768		0,914		0,728		2,088	
e	mg Ra·10⁷ nach Ur a	—		130,6		32,90		143,2		187,0		231,0		119,3		95,5		273	
f	mg Ra·10⁷ nach Ur b	161,6		—		33,01		143,6		187,5		231,6		119,7		95,4		273,5	
g	mg Ra·10⁷ Mittel . .	—		—		32,95		143,4		187,2		231,3		119,5		95,5		273,2	
h	mg Ra·10⁷ hergestellt	161,3		131,0		33,3		146,2		197		241		119		95,6		272,8	
i	**Abweichung** .	—		—		**— 1 %**		**— 2 %**		**— 5 %**		**— 4 %**		**+ 0,4 %**		**— 0,1 %**		**+ 0,2 %**	

Die Meßergebnisse sind in der vorstehenden Tabelle zusammengestellt. Sie enthält zunächst die den einzelnen voneinander unabhängigen Beobachtungen zugehörigen Emanometerangaben jeweils berechnet auf volle Erholung des Präparates[1]) und auf gleiche Emanationsempfindlichkeit der Anordnung[2]). Jede Beobachtung besteht aus zwei in festgehaltenem Zeitintervall (2 Minuten) ausgeführten Messungen der gleichen Emanation, die zu verschiedenen Zahlenwerten führen, da sie einer verschieden langen Verweilzeit der Emanation im Emanometer (0 bis 3 und 5 bis 8 Minuten) entsprechen. Der mittlere Fehler der in der Reihe a verzeichneten Mittelwerte bleibt in den meisten Fällen unter 0,4 %.

Vergleicht man die beiden Uranlösungen miteinander, so findet sich das Zahlenverhältnis ihrer Gleichgewichtsemanation zu 1,234, was mit dem Mengenverhältnis 73 : 59,3 = 1,231 auf 0,24 % übereinstimmt. Diese beiden Lösungen erscheinen danach als zuverlässige Grundlage, um mit Hilfe der in den Reihen c und d angegebenen Relativwerte der anderen Präparate auf das Radiumäquivalent ihrer Gleichgewichtsemanation und damit auf ihren für die Emanationsabgabe verantwortlichen Radiumgehalt zu schließen. Man erhält so die in den Reihen e und f einzeln verzeichneten und in der Reihe g zum Mittel vereinigten Absolutwerte. Der Vergleich dieser aus der Emanationsabgabe gefolgerten Werte mit den nach der Herstellung der Präparate zu erwartenden, die sich in der Reihe h finden, ergibt nun, wie es die Reihe i veranschaulicht, folgendes:

Bei den drei von verschiedenen Ausgangslösungen stammenden Präparaten Ra 42, 43 und 44 entspricht die meßbare Gleichgewichtsemanation dem aus der Herstellung bekannten Radiumgehalt mit einer Annäherung, deren Abweichung innerhalb der Beobachtungsfehler liegt. Für diese Lösungen ist damit ihre Unveränderlichkeit während einer Zeitdauer von 18 Jahren sichergestellt. Die Normallösung P. T. R. 1075 zeigt gegenüber der Erwartung eine Abweichung von rund 1 %. Eine solche Abweichung ist auch schon für die beiden vor 10 Jahren gemessenen Lösungen der Reichsanstalt festgestellt worden[3]), so daß der Schluß berechtigt erscheint, daß auch hier eine zeitliche Veränderlichkeit nicht vorliegt. Die Emanationsabgabe von Ra 27 bleibt um 2 % gegenüber der Feststellung vor 10 Jahren zurück. Dabei ist zu beachten, daß dieses Präparat, wie schon erwähnt, sehr häufig zu Meßzwecken verwendet worden ist. Es muß sich also all-

---

[1]) Mit Benutzung des von W. Bothe, ZS. f. Phys. **16**, 275, 1923 angegebenen Werts der Zerfallskonstante $\lambda = 0{,}1812\ \mathrm{Tg}^{-1}$.

[2]) Vgl. hierzu A. Becker, ZS. f. Phys. **21**, 312, 1924.

[3]) Siehe A. Becker, ZS. f. Phys. **21**, 313, 1924.

mählich oder auch in einem besonderen, nicht näher kenntlich gewordenen Falle eine geringe Verunreinigung eingestellt haben, die durch das bei allen Emanationsmessungen zur Abhaltung von Staub vorgeschaltete kleine Wattefilter offenbar nicht zurückgehalten worden ist[1]). Dies Ergebnis zeigt, daß es notwendig ist, bei der Vornahme von Eichungen sich gegen Unsicherheiten, die infolge einer nicht ohne weiteres erkennbaren Veränderung des Eichpräparates auftreten können, zu schützen. Ein möglicher Weg ist der, daß man die Eichung stets mit mehreren Normalpräparaten durchführt; im Falle der Übereinstimmung der Einzelbestimmungen untereinander wird man mit großer Sicherheit auf die Zuverlässigkeit des Ergebnisses schließen dürfen. Ein besonders ungünstiges Resultat haben die Messungen der beiden Lösungen Ra 40 und 41 erbracht. Als die erhebliche Abweichung bei Ra 40 gefunden war, wurde aus dem gleichen Ausgangspräparat (Ra *N*) eine zweite Lösung (Ra 41) hergestellt, da irgendein Versehen bei der Herstellung der ersten Probe nicht ausgeschlossen erschien. Da diese Lösung aber eine nahe gleichgroße Abweichung im Sinne einer zu niedrigen Emanationsabgabe liefert, so muß auf eine Veränderung des vor 10 Jahren als einwandfrei nachgewiesenen Ausgangspräparates geschlossen werden. Diesem Präparat sind nun seiner günstigen Radiumkonzentration wegen häufig Proben zu anderen Zwecken entnommen worden. Hierauf scheint die Veränderung der Lösung zurückgeführt werden zu müssen, obwohl jeder einzelne Eingriff mit größter Sorgfalt und mit Verwendung jeweils frisch ausgezogener und in mit reinster HCl versetztem dest. Wasser gründlich ausgekochter Glaspipetten vorgenommen wurde. Vielleicht handelt es sich um eine schädliche Wirkung der Flammengase, die bei häufigem Abschmelzen der Präparatgefäße in längeren Zeiten verstärkt in Erscheinung treten kann[2]).

Zusammenfassend kann man aus diesen Erfahrungen folgendes entnehmen:

1. Für unsere selbsthergestellten Radiumlösungen, die entweder unbenutzt in abgeschlossenem Zustande aufbewahrt oder nur in wenigen einwandfreien Einzelfällen zu Probeentnahmen benutzt wurden, ist die völlige Haltbarkeit nunmehr über einen Zeitraum von 18 Jahren sichergestellt.

---

[1]) Ein Radiumverlust durch von Luftstrom fortgeführte feine Tröpfchen würde bei Lösungsmengen von 30 bis 50 ccm die beobachtete Einbuße längst nicht erreichen.

[2]) Siehe hierzu den folgenden Abschnitt.

2. Auch für die abgeschlossenen Normallösungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ist volle Konstanz über einen Zeitraum von 10 Jahren erwiesen.

3. Durch sachverständigen Gebrauch einer Lösung zu Meßzwecken leidet ihre Haltbarkeit im allgemeinen nicht merklich. Bei sehr häufigem Gebrauch über lange Jahre ist allerdings eine geringe Abnahme ihrer Emanationsabgabe nicht ausgeschlossen[1]).

4. Erfahren Radiumlösungen häufigere Eingriffe, so bedarf es stets gelegentlicher Nachprüfung ihrer Konstanz.

Diese Feststellungen legen die Frage nach den Ursachen der Veränderlichkeit und dem Maß der Verunreinigung nahe, die durch die radioaktive Messung merkbar wird. Im Anschluß an frühere mehr qualitative Beobachtungen zu dieser Frage sollen im nachfolgenden einige Beiträge zur Kenntnis der quantitativen Verhältnisse gebracht werden.

Was den *Einfluß mechanischer Beimengungen* zu einer Radiumlösung betrifft, so mag der Hinweis auf die früheren Angaben[2]) genügen, daß diese selbst in relativ erheblicher Menge deren Emanationsabgabe kaum merklich beeinflussen, solange es sich um neutrale, nicht zu chemischer Ausfällung des Radiums führende oder stark adsorbierende Substanzen handelt[3]).

2. Der Einfluß eines Sulfat- und Carbonatgehaltes auf die Emanationsabgabe radiumhaltiger Lösungen. Durch frühere Beobachtungen[4]) ist bereits eingehend gezeigt worden, welch großen Einfluß die Anwesenheit von Sulfaten auf die Emanationsabgabe einer radiumhaltigen Lösung ausübt, während die Gegenwart von Carbonaten demgegenüber von wesentlich geringerer Bedeutung ist. Diese Beobachtungen sind inzwischen nach der quantitativen Seite erweitert worden, um ein Urteil über die Konzentrationen fremder Substanz zu gewinnen, die mit Hilfe der radioaktiven Methode in einer Lösung erkennbar werden.

Das angewandte Verfahren war dieses, daß ursprünglich reine, wässerige Radiumlösungen nach mehrfacher Ermittlung ihrer Emanationsabgabe nacheinander mit einer bekannten, allmählich gesteigerten Menge eines

---

[1]) Eine Übereinstimmung bis auf 2 % (vgl. Ra 27) ist in älteren Untersuchungen (P. Ludewig, u. E. Lorenser, ZS. f. Phys. **21**, 363, 1924) noch als befriedigend erschienen.

[2]) A. Becker u. H. Holthusen, Heidelb. Akad. d. Wiss. (A), 6. Abh., 1913.

[3]) Die diesen Punkt betreffenden Bemerkungen bei St. Meyer u. E. Schweidler, Radioaktivität, 2. Aufl., S. 311, 1927 berücksichtigen kaum unsere an genannter Stelle mitgeteilten Erfahrungen, die durch neuere Beobachtungen durchaus bestätigt werden.

[4]) A. Becker u. H. Holthusen, a. a. O., S. 24.

löslichen Sulfats bzw. Carbonats versetzt und dann jeweils auf Emanationsentwicklung gemessen worden sind. Da die Flüssigkeitsmenge eines Präparats durch den wiederholten Zusatz neuer Flüssigkeit gesteigert wurde, war es von Wert, festzustellen, wieweit sich etwa ein Einfluß der Flüssigkeitsvermehrung selbst auf die bei stets gleichem Gluckerverfahren der Messung zugängliche Emanationsmenge bemerkbar machen könnte. Es wurde deshalb auch eine längere — über drei Wochen sich erstreckende — Versuchsreihe mit einer Radiumlösung durchgeführt, die mehr und mehr lediglich mit destilliertem Wasser verdünnt wurde. Das Ergebnis wird durch die Punktreihe *b* (○) der nachfolgenden Fig. 2 veranschaulicht. Man sieht, daß die durch die Emanometerangaben dargestellte gemessene Emanationsmenge von der Menge des reinen Lösungsmittels, die während verschiedener durch die Abszissen der eingezeichneten horizontalen Striche[1]) gegebener Zeitdauer vorhanden war, innerhalb der Versuchsgenauigkeit unabhängig ist. Es wird hierdurch gleichzeitig auch die chemische Einflußlosigkeit des Verdünnungsmittels, soweit sie radioaktiv kenntlich wäre, angezeigt.

Der Radiumgehalt der benutzten Ausgangslösungen betrug etwa 10^{-4} bis 10^{-5} mg bei einer Flüssigkeitsmenge, die zwischen 50 und 150 ccm variierte. Hervorzuheben ist, daß alle Lösungen neben Radiumchlorid etwa 0,01 % Salzsäure und etwa $5 \cdot 10^{-5}$ % Bariumchlorid enthielten.

a) Zur Feststellung des *Sulfat*-Einflusses wurden der Radiumlösung jeweils einige Kubikzentimeter gelösten Natriumsulfats genau bekannten Gehalts zugesetzt; sie wurde dann zur gründlichen Durchmischung einige Minuten mittels hindurchgesaugten Luftstroms durchgegluckert und hierauf zur Erholung abgeschmolzen. Die Messung erfolgte dann an mehreren folgenden Tagen, worauf abermals eine Salzzumischung stattfand. Die an zwei Lösungen verschiedenen Radiumgehaltes durchgeführten Versuche sind in Fig. 1 aufgezeichnet. Die Ordinatenwerte sind ein Maß der Emanationsabgabe der Flüssigkeit, stets berechnet auf volle Erholung. Durch die Länge der horizontalen Striche, deren Ordinatenlage wiederum bedeutungslos ist, wird jeweils die Zeitdauer in Tagen angegeben, innerhalb welcher der Sulfat-(SO_4-)Gehalt der Flüssigkeit den dem betreffenden Strich beigeschriebenen Wert (in Hundertteilen) besaß. Die Kurve *a* zeigt den Einfluß sehr geringer SO_4-Gehalte, wie er über eine Zeitdauer von über 35 Tagen verfolgt worden ist. Schon bei $2{,}7 \cdot 10^{-5}$ % macht sich eine kleine Verringerung der Emanationsabgabe bemerkbar, die dann bis zur mehr als 50fachen SO_4-Konzentration innerhalb der verfolgten Zeitdauer

[1]) Deren Ordinatenhöhe ohne Bedeutung ist.

kaum mehr eine Änderung erfährt. Darüber hinaus aber zeigt sich das bei allen Lösungen feststellbare und auch früher schon gefundene typische Verhalten, daß die Emanationsabgabe erst rasch, dann langsamer über sehr lange Zeiten hin dauernd abfällt, ohne daß der zugehörige SO_4-Gehalt weiter geändert wird. So würde man also in unserem Falle in einer Lösung mit einer SO_4-Konzentration von 0,005 % ganz verschiedene Emanationsentwicklung[1]) beobachten, je nach der Zeitdauer, die zwischen Zufügung des Sulfats und Messung verstrichen ist. Das Absinken der Wirkung erfolgt um so rascher und stärker, je größer die angewandte SO_4-Konzentration ist, wie dies aus der Kurve *b* ersichtlich wird. Die reine Wirkung geht hier

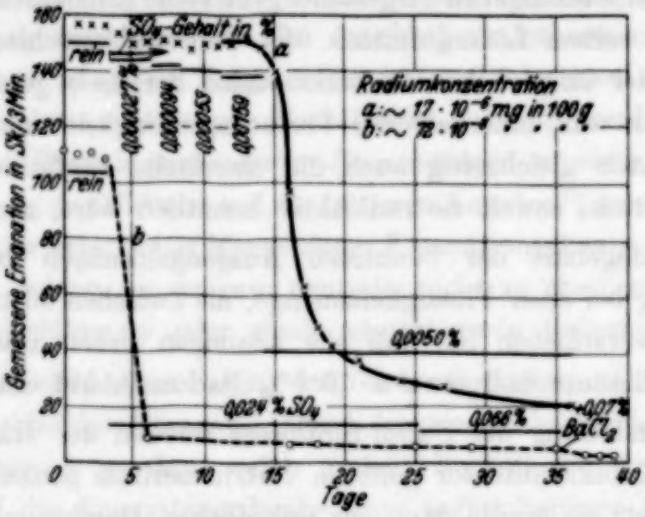


Fig. 1. Sulfateinfluß in Radiumlösungen.

bei einer SO_4-Konzentration von 0,024 % in kurzer Zeit auf weniger als 10 % zurück, und der sich anschließende Abfall hängt mehr von der Zeit als von weiterer Steigerung des Sulfatgehaltes ab. Es ist auf der anderen Seite anzunehmen, daß ein Abfall auch bei den geringeren SO_4-Konzentrationen sich bei Verfolgung der Emanationsabgabe über längere Zeiten bemerkbar machen würde. Dann wäre es auch verständlich, daß die Verunreinigung einer Radiumlösung sich auf radioaktivem Wege wenn überhaupt, so um so später bemerkbar machen muß, je geringer dieselbe ist.

In den hier betrachteten Fällen war irgendeine Veränderung der Flüssigkeit durch den Sulfatzusatz, wie etwa eine eine Ausfällung anzeigende Trübung, nicht wahrzunehmen. Wir müssen trotzdem eine Bildung fester Komplexe in der Flüssigkeit annehmen und die Vorstellung hinzufügen, daß die Größe derselben sowohl mit der Konzentration der komplex-

[1]) Jeweils berechnet auf volle Erholung oder eine festgehaltene kürzere Zeit.

bildenden Substanzen, wie mit der Zeit wachsen wird, indem sich entweder feinere Komplexe zu größeren zusammenlagern, oder ein Anwachsen derselben durch Anlagerung komplexbildender Substanz erfolgt. Es handelt sich hier offenbar um Vorgänge, die denen ganz analog sind, die früher[1]) im Falle der Kernbildung in Gasen verfolgt werden konnten.

Es liegt nahe, die vorstehenden Beobachtungen mit der Frage der *Löslichkeit* des Radiumsulfats in Zusammenhang zu bringen, über die einige direktere Untersuchungen bereits vorliegen[2]). Dieser Versuch begegnet aber der Schwierigkeit, daß neben dem Ra-Gehalt unserer Lösungen ein relativ erheblicher und nicht genau bekannter Salzsäure- und Ba-Gehalt vorhanden ist und daß es auch nicht ohne weiteres angängig ist, aus der Emanationsabgabe auf den Anteil gelöster bzw. ungelöster radioaktiver Substanz in der Flüssigkeit zu schließen. Denn die Messung erfaßt nicht nur die Emanationsentwicklung des in Lösung befindlichen Teiles des Radiums, sondern auch immer einen gewissen Bruchteil der Emanationsentwicklung des ungelösten Teiles des Radiums, dessen Höhe von der Konstitution der ungelösten Komplexe, weil von der Leichtigkeit abhängt, mit der die Emanation aus der Oberfläche dieser Komplexe austreten kann[3]). Die Gegenwart des Bariums kann nicht nur die Zahl der letzteren, sondern auch deren Emanierungsvermögen beeinflussen, wie dies beispielsweise der zu einer deutlichen Ausfällung führende Zusatz einer reichlichen Bariumchloridmenge in Kurve *b* der Fig. 1 erkennen läßt.

b) Zur Ermittlung des *Carbonat*-Einflusses wurde die Radiumlösung jeweils mit einigen Kubikzentimetern gelösten Natriumcarbonats bekannten Gehaltes versetzt und in der unter a) beschriebenen Weise weiterbehandelt. Das Ergebnis einer über lange Zeit fortgesetzten Versuchsreihe zeigt Fig. 2, deren Aufzeichnungen denen der Fig. 1 entsprechen. Nachweisbare Veränderungen der Emanationsabgabe infolge der Bildung unlöslichen Carbonats treten auch hier auf; sie bleiben aber an Stärke beträchtlich hinter den zuvor besprochenen zurück und bedürfen eines relativ erheblichen Carbonatzusatzes. Auch die zeitliche Abnahme der Wirkung wird bei großem Carbonatgehalt bemerkbar, wenn größere Zeiten in Betracht

---

[1]) A. Becker, Ann. d. Phys. **36**, 268 u. f., 1911.

[2]) S. C. Lind, J. E. Underwood u. C. F. Whitemoore, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 465, 1918; O. Erbacher u. B. Nikitin, ZS. f. phys. Chem. (A) **158**, 216, 231, 1931/32.

[3]) Es ist nicht ganz ersichtlich, wieweit diese Tatsache in den vorgenannten Arbeiten bei den Schlüssen auf die Löslichkeit des Radiumsulfates ausreichend berücksichtigt worden ist. Auf die Frage der Löslichkeit soll an anderer Stelle noch zurückgekommen werden.

gezogen werden. Daß nachträgliche Hinzufügung einer größeren Bariummenge die Wirkung stark herabsetzt, wird als Folge der Anlagerung von viel Neutralsubstanz an die aktiven Kerne verständlich.

Zusammengefaßt zeigen die im zweiten Abschnitt mitgeteilten Feststellungen die Art und Größe des Einflusses auf die Emanationsabgabe einer Radiumlösung, welcher von etwaigen Verunreinigungen durch die in erster Linie als Störungsquelle in Betracht kommenden Substanzen zu erwarten ist. Sie geben außerdem Anhaltspunkte für die Beurteilung der radioaktiven Eigenschaften von Wässern bekannten Sulfat- bzw. Carbonatgehaltes[1]) und deuten schließlich die Möglichkeiten an, aus dem radio-

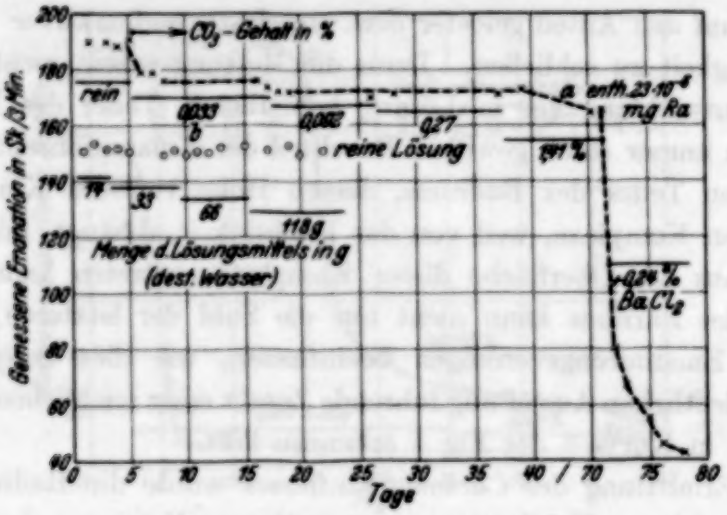


Fig. 2. Carbonateinfluß in Radiumlösungen.

aktiven Verhalten insbesondere auf die vorhandene *Sulfat*-Konzentration und in geeigneten Fällen auch auf die ungefähre Zeitdauer zu schließen, welche zwischen der Vermischung von Sulfat und Radiumlösung und der Messung liegt, eine Frage, welche in der Quellmeßpraxis Bedeutung besitzt[2]). Die erste Aufgabe wäre so anzugreifen, daß man dem betreffenden Wasser eine bekannte kleine Menge entweder von Radium oder von Sulfat zusetzt und die dadurch bewirkte Änderung der Emanationsabgabe mißt. Die Lösung der zweiten Aufgabe würde die Verfolgung des zeitlichen Ganges der Emanationsentwicklung verlangen, wie er in den Kurven der Fig. 1 angezeigt ist.

Heidelberg, Theoret. Physikal. Apparat. d. Universität.

---

[1]) Bei sehr geringem, den hier untersuchten Fällen vergleichbarem Bariumgehalt.

[2]) Siehe z. B. A. Becker, ZS. f. anorg. Chem. **131**, 235, 1923.

(Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Budapest.)

Über die Struktur und den Zeemaneffekt des CO_2-Emission-Dublettbandes bei 2900 Å.

Von **R. Schmid** in Budapest.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 8. April 1933.)

Der Emissionsbandenkomplex des CO_2- (oder CO_2^+-) Moleküls bei 2900 Å wurde in der ersten und zweiten Ordnung eines 21 Fuß-Konkavgitters mit und ohne Magnetfelder (15000 und 28200 Gauß) bei 50stündiger Exposition aufgenommen und ausgemessen. Als die wahrscheinlichste, aber zurzeit noch keinesfalls bewiesene Deutung ergibt sich ein $^2\Pi\,(a) \longleftrightarrow {}^2\Pi\,(b)$-Übergang. Das starke „zero—zero"-Band scheint mit anderen überlagert zu sein, die wahrscheinlich einer höheren Anregung der Quantenzahl $\varkappa$ (Rotation des Kohlenstoffatoms um die Verbindungsachse der drei Kerne) entsprechen. Die Linien ordnen sich in *P*- und *R*-Zweige ein, die Nullzweige sind wegen der Gleichheit der Rotationskonstanten an den oberen und unteren Niveaus zu starken Linien zusammengerückt. In der Reihenfolge der Zweiglinien werden Störungen von verschiedener Art (in Linienschärfe, Abstand und Intensität) beobachtet. Das Einwirken des Magnetfeldes scheint manche dieser Störungen aufzuheben. Das *A*-ähnliche Dublett, das schon an den einfach gebauten rot abschattierten CO_2-Banden beobachtet wurde, äußert sich auch im vorliegenden Falle innerhalb gewisser Linienbereiche in Verschiebungen und im Vortäuschen einer um 20% größeren Rotationskonstante.

Wie in einer vorhergehenden Arbeit[1]) bemerkt wurde, scheint das Emissionsspektrum des Kohlendioxyds aus wenigstens drei Bandensystemen zusammengesetzt zu sein. Zuerst hat man die verhältnismäßig einfach gebauten rot abschattierten Singulettbanden mit „staggering" und ohne bedeutende Zeemaneffekte, zweitens zwei andere Systeme mit Dublettstruktur von verschiedener Art und mit Zeemaneffekt. Die vorliegende Arbeit bezweckt die Darstellung des Dublettbandes in der Nähe von 2900 Å auf empirischer Grundlage und bildet so die Fortsetzung („Part II") zur vorangehenden Arbeit, während andere CO_2-Banden — die auch in denselben Aufnahmen vorhanden sind — in weiteren Arbeiten behandelt werden sollen.

Experimentelles. Das Spektrum wurde in der ersten und zweiten Ordnung eines Rowlandschen Konkavgitters von 21 Fuß (aufgestellt im *Ryerson Physical Laboratory of the University of Chicago*) aufgenommen. Die Lichtquellen mit und ohne Magnetfelder waren dieselben, die während

[1]) R. F. Schmid, Phys. Rev. **41**, 732, 1932.

der Untersuchungen[1]) benutzt wurden. Fig. 1 stellt eine ungefähr sechsfache Vergrößerung der zweiten Ordnung mit eingezeichneter Skale der Wellenzahlen dar.

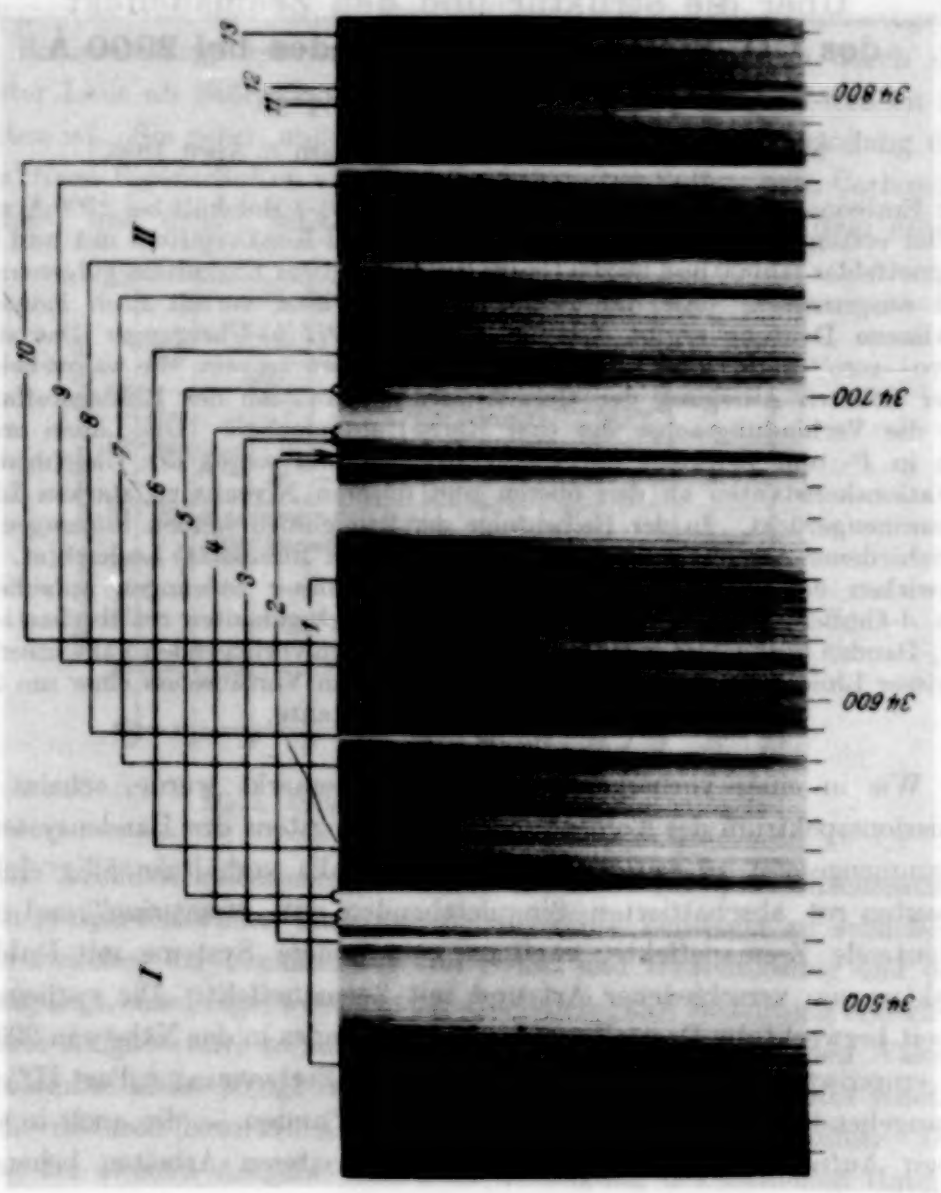


Fig. 1.

Das ganze Emissionsspektrum des Kohlendioxyds wurde zuerst von Fox, Duffendack und Barker[2]) mit kleinerer Dispersion photographiert. Die Banden in der Nähe von 2900 Å wurden auch mit größerer Dispersion

[1]) R. F. Schmid, Phys. Rev. **41**, 732, 1932.

[2]) G. W. Fox, O. S. Duffendack u. E. F. Barker, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 302, 1927.

von Duncan[1]) aufgenommen. Er nannte die starken Linien bei 34517,5 und 34678,2 „Nullzweige", die Serie der regelmäßig verteilten Linien an der roten Seite „negative", die an der violetten (also in der Fig. 1 rechten) Seite „positive" Zweige. Auch erkannte er, daß der sukzessive Abstand zweier benachbarter Linien in der Nähe der Nullzweige ungefähr 1 cm^{-1} und weiter ungefähr zweimal so viel beträgt. Er gibt auch die Messungen von 130 Linien sogar bis Tausendstel von cm^{-1} an, doch stellen sich — wenn man seine Angaben mit den hiesigen vergleicht — unregelmäßige Diskrepanzen sogar bis 0,5 cm^{-1} heraus. Die Tatsache, daß an Stellen, wo die hiesigen Aufnahmen mehrere Linien zeigen, Duncan nur einen Zahlenwert angibt, läßt sich mit dem geringeren Auflösungsvermögen und Intensität seiner Aufnahmen erklären. Während Fig. 1 an der Seite der höheren Wellenzahlen mehrere scharfe, meistens nach Rot abschattierte Köpfe zeigt, glaubte Duncan, daß „die Banden an der Seite der höheren Wellenzahlen der Nullzweige in einem Abstand von ungefähr 68 Frequenzeinheiten mit einem verschwommenen Kopfe beendigt seien".

Verteilung der Köpfe. Dem Bericht über Rotationsstruktur und Zeemaneffekt der Bandenlinien sollte eigentlich eine Schwingungsanalyse vorangehen. Leider läßt sich zurzeit das Emissionsspektrum des Kohlendioxyds, wie es aus den Arbeiten von Smyth[2]) hervorgeht, noch nicht eindeutig in Schwingungssysteme einordnen. Doch erschien es zweckmäßig, einer Besprechung der Zweiglinien die der Verteilung und der Zeemaneffekte der Köpfe vorangehen zu lassen. Auch die Nullzweige, die eigentlich als starke Linien erscheinen, sollen zunächst mit den Köpfen zusammen besprochen werden.

Betrachtet man Fig. 1, so fällt sofort die eigentümliche Dublettstruktur des Bandes auf. Abgesehen von den schwächeren Köpfen bzw. Zweigen, die an der Seite der höheren Wellenzahlen liegen, finden wir die Nullzweige, die Köpfe, sogar den Verlauf von Unregelmäßigkeiten usw. verdoppelt wieder. Die wichtigsten entsprechenden Elemente (Köpfe usw.) sind mit Klammern zusammengefaßt und mit Bezugsnummern versehen. Der Kürze halber sollen noch die Komponenten, die zu dem nach Rot gelegenen System gehören (Nullzweig 34517,5) mit I, die Komponenten, die zum Nullzweig 34678,2 (Komponente mit höheren Wellenzahlen) gehören, mit II bezeichnet werden. Wie schon Fig. 1 zeigt, (und aus der nächstfolgenden Tabelle 1 hervorgeht), findet man zwischen den entsprechenden

[1]) J. F. Duncan, Phys. Rev. **34**, 1148, 1929.
[2]) H. D. Smyth, ebenda **38**, 2000, 1931.

Tabelle 1.
Wellenzahlen und Differenzen der Linien und Köpfe, angegeben in der Fig. 1.

Runde Klammern bedeuten dicke Linien, die aber eine Aufspaltung vermuten lassen. Eckige Klammern verbinden zusammengehörige Teile eines Dubletts.

	Anmerkungen	ν I	ν II	$\Delta\nu$
2	Einfach	34 517,5	34 678,2	160,7
3	Dublett und sehr breit	(522,5) [523,0]	(683,1) [684,7]	160,6 161,7
		(524,1) [524,6]	(685,7) [687,4]	161,6 162,8
4	Dublett und sehr scharf	[525,5 526,6]	[686,9 689,2]	161,4 162,6
5	Dublett und sehr diffus	[533,5 535,0]	[702,9 703,7]	169,4 168,7
7	Schwacher Kopf	576,5	734,4	157,9
8	Dublett-Köpfe	[584,9 585,9]	[744,8 745,6]	159,9 159,7
9	Sehr schwacher Kopf	608,4	768,5	160,1
10	Scharfer einfacher Kopf	616,5	778,6	162,1

Komponenten der Systeme I und II beinahe denselben Abstand, ungefähr 162 cm^{-1}. Es muß bemerkt werden, daß auch zwischen anderen CO_2-Emissionsbanden sehr häufig ungefähr dieselbe Differenz erscheint, wie dies von Smyth[1]) betont wird. Da aber zurzeit noch keine Deutung für diese Erscheinung anzugeben ist, muß sie als eine zufällige betrachtet werden. Was das Intensitätsverhältnis zwischen den Systemen I und II betrifft, muß bemerkt werden, daß wir für die Nullzweige bzw. Köpfe 2, 3, 4, 5 und 9 ausgesprochen $Int_I > Int_{II}$, dagegen für den Kopf 10: $Int_I \ll Int_{II}$ haben. Tabelle 1 enthält die Wellenzahlen (ν) und Differenzen ($\Delta\nu$) der Komponenten 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9 und 10. Wie Fig. 1 und Tabelle 1 zeigen, sind die Linien 3, 4, 5 und 8 Dublette. Die gegenseitigen Abstände der Dublettkomponenten sind:

	3	4	5	8
I . . .	1,6	1,1	1,5	1,0
II . . .	2,7	2,3	0,8	0,8

Was das gegenseitige Intensitätsverhältnis obiger Dublette betrifft, findet man die Komponente gegen höhere Wellenzahlen immer etwas, bei 4

[1]) l. c. S. 2011.

sogar bis auf die Hälfte geschwächt. Während 7, 8, 9, 10 wirklich rot abschattierte Köpfe zu sein scheinen, sind die Linien 2, 3, 4, 5 nach ihrem Aussehen wahrscheinlich Nullzweige. Es soll aber schon hier bemerkt werden, daß die Annahme, wonach alle Köpfe als Köpfe der ziemlich starken und scharfen Linien der Zweige angesehen werden, einigermaßen zweifelhaft erscheint (Ausführliches siehe später). Vielmehr hat man den Eindruck, daß diese Köpfe zu dem Hintergrund (d. h. zu den schwächeren, wahrscheinlich stark diffusen [Prädissoziation?] Zweigen, die nicht aus meßbaren Linien aufgebaut sind) gehören. Der Abstand der stärksten Nullzweige I/2 bzw. II/2 von den stärksten Köpfen I/8 bzw. II/8 beträgt 68 bzw. 69 Frequenzeinheiten. Es sei bemerkt, daß wir in den Serien a) und c) der Smythschen Systematik der rot abschattierten CO_2-Emissionsbanden zwischen den entsprechenden Köpfen der stärksten Banden beinahe denselben Abstand finden. Smyth gibt an[1]):

a	c	$\Delta\nu$
31 910	31 846	64
30 790	30 723	67
29 665	29 599	66
28 537	28 475	62

Der Abstand zwischen I/2 bzw. II/2 und I/10 bzw. II/10 beträgt 99 bzw. 100 cm^{-1}. Ferner haben wir für das Verhältnis der Abstände

$$\frac{\text{I}\,2 - \text{I}/8}{\text{I}\,2 - \text{I}\,10} \approx \frac{\text{II}\,2 - \text{II}\,8}{\text{II}\,2 - \text{II}/10} \approx 0{,}68 \approx \tfrac{2}{3}.$$

Ob diese Erscheinung und die vorhin bemerkten Differenzen nur Zufälle sind, kann zurzeit noch nicht entschieden werden.

Das Spektrum ist mit dem starken Kopfe bei 34779 noch keinesfalls beendigt. Eine große Menge von schwachen Banden, meistens nach Rot und zuweilen nach Violett abschattiert, befinden sich an der Seite der höheren Wellenzahlen bis auf ungefähr 35055 cm^{-1}. Die Köpfe bis 34819 (in der Fig. 1 mit 11, 12 und 13 bezeichnet) — alle nach Rot abschattiert — gehören höchstwahrscheinlich zum starken Dublettsystem I—II, während die Banden, die mit dem violett abschattierten Kopfe bei 34858 beginnen und sich bis 35055 ausbreiten, ein anderes Bandensystem zu bilden scheinen. Die bis jetzt vorhandenen Aufnahmen zeigen dies System in der zweiten Ordnung des Gitters viel zu schwach, um eine Messung zu ermöglichen.

Zeemaneffekt der Köpfe und Nullinien. Experimentelle Einzelheiten möge man der vorangegangenen Arbeit entnehmen. Aufnahmen wurden

[1]) l. c. S. 2004. Tabelle 1.

unter Anwendung von zwei Feldstärken: 15000 Gauß ($\Delta\nu_{norm} = 0{,}70\,cm^{-1}$) und 28200 Gauß ($\Delta\nu_{norm} = 1{,}33\,cm^{-1}$) gemacht. Mit einem Wollastonschen Prismenpaar konnten die allerstärksten Teile des Zeemanspektrums auch auf Polarisation untersucht werden, aber nur in der ersten Ordnung (Messungsgenauigkeit ungefähr $\pm 0{,}2\,cm^{-1}$), obwohl die Kanadabalsamschicht (die das ultraviolette Licht stark absorbiert) entfernt wurde.

Der einfache Nullzweig I/2 zeigt im schwachen und starken Felde nur Verbreiterungen und keine meßbare Polarisation. Dagegen zeigt II/2 eine dickere innere Komponente, die senkrecht, und zwei schmalere „Flügel", d. h. äußere Komponenten, die parallel zu den Kraftlinien polarisiert sind. Der Abstand der äußeren Komponenten im starken Felde ($\Delta\nu_{norm} = 1{,}33\,cm^{-1}$) betrug 1,7 cm^{-1}. Das Verhalten der übrigen Nullzweige und Köpfe 3, 4, 5, 8 und 10 im Magnetfelde wurde in der Tabelle 2 zusammengestellt. Die erste Spalte enthält die Bezeichnungen, die auf die Fig. 1 hinweisen, die zweite die Wellenzahlen ohne Feld, die dritte und vierte dieselben im schwachen bzw. starken Felde gemessen. In der letzten Spalte wird angegeben, ob eine Spaltung oder nur eine Verschiebung usw. stattgefunden hat. Es soll hier noch bemerkt werden, daß Polarisationseffekte, von der Linie II/2 abgesehen, an keiner anderen Stelle des Zeemanspektrums zu beobachten waren. D. h. daß bei den allerstärksten Linien zwischen den zwei Bildern der Wollastonprismen in der ersten Ordnung kein Unterschied vorlag; über die schwächeren Linien konnte nichts gesagt werden, da diese wegen des Intensitätsmangels der polarisierten Bilder nicht zugänglich waren.

Zur Deutung der Verteilung der Köpfe, Nullzweige und deren Zeemaneffekte könnte folgendes bemerkt werden: Unzweifelhaft liegt ein Dublett vor. Ob dieses Dublett von $^2\Sigma$-, $^2\Pi$- usw. Termen hervorgerufen wird, könnte vielleicht entschieden werden, wenn man bedenkt, daß Übergänge wie $^2\Sigma \longleftrightarrow {}^2\Pi$ usw. meistens sehr starke Q-Zweige aufweisen, während Übergänge wie $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$ oder $^2\Pi \rightarrow {}^2\Pi$ usw. Q-Zweige entweder gänzlich ausschließen, oder nur solche mit sehr rasch abfallender Intensität (als Funktion der Rotationsquantenzahlen) veranlassen. Vergleicht man nun die Intensität der „Null-" oder Q-Zweige I/2 und II/2 mit der *Gesamtintensität* der „negativen" oder P- und „positiven" oder R-Zweige, so stellt es sich heraus, daß die Q-Zweige viel zu schwach sind, um $^2\Sigma \longleftrightarrow {}^2\Pi$- usw. Übergänge als wahrscheinlich anzunehmen, doch ist die vorhandene relative Intensität groß genug, um auch einen $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$-Übergang auszuschließen. Der ziemlich große Dublettabstand (162 cm^{-1}) scheint am besten mit der Annahme $^2\Pi \rightarrow {}^2\Pi$ verträglich zu sein. In dem

Tabelle 2.

	$\Delta\nu_{norm}=0$	$\Delta\nu_{norm}=0{,}70\,cm^{-1}$	$\Delta\nu_{norm}=1{,}33\,cm^{-1}$	Anmerkungen
I 3	34 522,5 523,0 524,1 524,6	Sehr verbreiteter Linienkomplex mit einem Intensitätsmaximum bei ungefähr 34 522,8	34 523,1 34 523,6	Das Dublett fließt im Felde zu einer breiten Linie zusammen.
II/3	34 683,1 684,1 685,7 687,4	34 683,3 684,5 685,7 687,0 sehr diffus	34 684,9 685,6	Dasselbe wie für I/3
I/4	34 525,5 526,6	34 525,8 527,2 verbreitert	34 524,9 525,8 526,7 527,6	Das Dublett wird unter dem Einflusse des Magnetfeldes im großen u. ganzen verschoben in der Richtung der größeren Wellenzahlen u. dabei ist jede der Dublettkomponenten verbreitert
II/4	34 686,9 689,2	34 687,7 689,9 verbreitert	34 686,8 688,3 689,5 690,3	
I/5	34 533,5 535,0	Kein bemerkbarer Einfluß	34 533,6 535,1	Kaum merkbarer Effekt
II/5	34 702,9 703,7	34 703,3 704,2	34 700,4 701,3 703,4 704,2	Dublettabstand stark angewachsen, dabei jede Komponente gespalten
I/8	34 584,9 585,9	34 584,9 585,7 verbreitert	34 583,4 584,6 585,1 587,0	Dublettabstand angewachsen, dabei jede Komponente gespalten. II/8 stärker beeinflußt
II/8	34 744,8 745,6	34 744,5 sehr diffus verbreitert	34 743,6 744,4 746,0 746,8	
I/10	34 616,5	34 616,2	34 616,2	Kleine Verschiebung in der Richtung der kleiner. Wellenzahlen. II/10 stärker beeinflußt
II/10	34 778,6	34 778,3	34 778,0	

Falle sollte eines der Systeme I und II $^2\Pi_{1/2}\to{}^2\Pi_{1/2}$, das andere $^2\Pi_{3/2}\to{}^2\Pi_{3/2}$ darstellen. Ganz allgemein läßt sich annehmen, daß Übergänge $^2\Pi_{3/2}\to{}^2\Pi_{3/2}$ mehr durch Magnetfelder beeinflußbar sind, daher größere Zeemaneffekte ergeben als Übergänge $^2\Pi_{1/2}\to{}^2\Pi_{1/2}$ [siehe z. B. Hund[1])]. Auf Grund des experimentellen Befundes betreffend der Linien I/2 und II/2 und Tabelle 2

[1]) F. Hund, ZS. f. Phys. **36**, 657, 1926.

scheint es berechtigt, System II als $^2\Pi_{3/2} \rightarrow {}^2\Pi_{3/2}$ und System I als $^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Pi_{1/2}$ anzusehen.

Die Linien in den *P*- und *R*-Zweigen laufen sowohl in der Gegend mit engerem als auch in der mit breiterem Linienabstand annähernd äquidistant. Dies läßt sich auf Grund der Annahme dadurch erklären, daß für diese Banden die Rotationskonstanten und zugleich auch die Kernabstände für die oberen und unteren Niveaus näherungsweise dieselben seien (siehe später). In solchen Fällen fordert das Franck-Condonsche Prinzip für den „zero—zero"-Übergang eine überwiegende Intensität, für Übergänge „eins—eins" usw. eine geringere Intensität, während Übergänge, bei denen sich die Vibrationsquantenzahlen ändern, sehr unwahrscheinlich sein sollen. Die Frage, wo die Banden „eins—eins" zu suchen sind, könnte vielleicht im jetzigen Falle etwa folgendermaßen beantwortet werden: Die *P*- und *R*-Linien sind — von einigen Ausnahmen abgesehen, die sehr wahrscheinlich von einer Art Perturbation (siehe später) hervorgerufen werden — einfache Linien. Auch I/2 und II/2 (die allerstärkste der Nullzweige) sind Singulette. Dagegen sind I, II/3, 4, 5 Dublette. Das Vorhandensein dieser letzteren Nullzweige läßt sich vielleicht durch die Annahme erklären, daß auch der Quantenzahl $\varkappa$ [Drehimpulsquantenzahl des Kohlenstoffatoms um die Verbindungsachse der Kerne, Näheres siehe R. S. Mulliken[1])] eine Rolle zukommt. Mit $\varkappa$ könnte auch ein magnetisches Moment verbunden sein, wodurch Multiplizität und Zeemaneffekt beeinflußt werden könnten. Für I/2 und II/2 dürfte wohl $\varkappa = 0$ sein, während man für I, II/3, 4, 5 $\varkappa = 1$ voraussetzen könnte; so hätte man eine „$\varkappa$-Multiplizität" etwa $2\varkappa + 1 = 3$, also Triplett, 3, 4, 5 entsprechend. Mit $\varkappa$ ist auch die Vibrationsquantenzahl v_2 (Schwingungen senkrecht zur Kernverbindungsachse) innig verbunden. Bei einer eventuell vorhandenen Anregung der Schwingungszustände liegt daher sehr nahe, vor allem eine Anregung von v_2 zu vermuten. Besichtigt man nun die Köpfe 11, 12 und 13 in der Fig. 1,

11	12	13
34 796,9	34 802,8	34 819,2
797,4	803,6	820,0
798,4	804,3	821,2
798,7	804,9	821,9

so ergibt sich eine große Ähnlichkeit zwischen den folgenden Triplettverteilungen:

3,	**4**,	5
7,	8,	10
11,	12,	13

[1]) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **42**. 364. 1932.

Ferner ist das Aussehen des Kopfes 13 sowie seiner Umgebung gewissermaßen dem des Kopfes II/10 sehr ähnlich. Der Einfluß des Magnetfeldes auf die Köpfe 11 und 12 konnte (wegen Intensitätsmangel) nicht festgestellt werden, doch zeigt der Kopf 13 im Magnetfelde eine kleine, aber bestimmt feststellbare Verschiebung gegen die Richtung der niedrigeren Wellenzahlen, also ganz denselben Effekt, wie bei den Köpfen I/10 und II/10.

Durch die Anregung von ν_2 (vielleicht schon von $\varkappa$ allein) kann die Form des Kohlendioxydmoleküls — die nach allen Vermutungen ohne Anregung linear ist — gestört werden, wodurch — wie es bei den bekannten Dreieck- usw. Molekülen der Fall ist — zur Bildung mehrfacher Rotationsstrukturen Anlaß gegeben werden dürfte. Es liegt die Annahme sehr nahe, daß sich diese mehrfache Rotationsstruktur in den Dubletten bzw. Quartetten der Nullzweige und Köpfe äußert. Man soll etwa folgendes Schema aufstellen:

I und II	$\varkappa$	ν_2	ν_1 und ν_2	
2	0	0	0	Singulette
3, 4, 5	1	0	0	Dublette
7, 8, 10	1	0	0	Singulett Dublett ?
11, 12, 13	1	1	0	Quartette

Die Zweige. Durch die Betrachtung der Fig. 1 können folgende Zweige unterschieden werden: An der linken Seite (niedrigere Wellenzahlen) der beiden Nullzweige I/2 und II/2 finden wir die starken P^{I}- und P^{II}-Zweige. An der rechten Seite von I/2 und II/2 haben wir die starken R^{I}- und R^{II}-Zweige, die scheinbar in den Köpfen I/8 und II/8 endigen. Diese insgesamt vier starken Zweige scheinen ihre Nullstellen auf Grund des Intensitätsverlaufes in der engen Nachbarschaft der Nullzweige I/2 und II/2 zu haben und lassen den merkwürdigen Umschlag des Linienabstandes in das Doppelte, von ungefähr 1 cm^{-1} in ungefähr 2 cm^{-1} (was schon von Duncan beobachtet wurde) klar hervortreten. Dieser Umschlag erfolgt in der Weise, daß die Intensität jeder zweiten Linie nach einer bestimmten Linie sehr rasch abnimmt, in den R-Zweigen sogar verschwindet. Die folgenden Zahlenwerte geben die Stellen an, wo dieser Effekt eintritt:

Zweig	P^{I}	34 485,5
	P^{II}	655,2
	R^{I}	546,3
	R^{II}	704,5

Ferner haben wir zwei schwächere R-förmige Zweige, bezeichnet mit R_*^{I} und R_*^{II}, die in den Köpfen I/10 und II/10 zu endigen scheinen. Die Nullstellen dieser Zweige scheinen in der Nähe von I/6 und II/6 (Fig. 1) zu liegen, also ganz in der Nähe jener Stellen, wo das Verschwinden jeder zweiten, ursprünglich starken R-Linie stattfindet. Der Linienabstand in den Zweigen R_*^{I} und R_*^{II} ist ungefähr derselbe, d. h. 2 cm^{-1}, wie in jenen Gegenden der starken R-Zweige, in denen jede zweite Linie schon ausgefallen ist. Die Zweige, die in den Köpfen 11, 12 und 13 endigen, zeigen einen Linienabstand von ungefähr 1 cm^{-1}. Wegen Intensitätsmangel konnte nicht festgestellt werden, wo die Nullstellen dieser letzteren, gleichfalls R-ähnlichen Zweige liegen.

Die Nullstellen der starken P- und R-Zweige zeigen sich in den Systemen I und II einander nicht ganz gleich. Während P^{I} und R^{I} an der Stelle zu beginnen scheinen, welche mit dem Q-Zweig I/2 überdeckt ist, muß man für den Ausgangspunkt von P^{II} und R^{II} die fehlende Linie bei 34680,9 — angedeutet durch einen Pfeil auf den Figuren 1, 4 und 6 — annehmen. Ähnliches finden wir auch für die Zweige R_*^{I} und R_*^{II}. Auch hier beginnt R_*^{I} mit der Linie von mäßiger Intensität I/6 = 34548,0, während R_*^{II} von der leeren Stelle bei II/6 = 34713,9 ausgegangen zu sein scheint.

Für zweiatomige Moleküle wird der ${}^2\Pi_{1/2} \to {}^2\Pi_{1/2}$-Übergang bekanntlich mit einer, der ${}^2\Pi_{3/2} \to {}^2\Pi_{3/2}$-Übergang aber im allgemeinen durch drei fehlende Linien charakterisiert. Der Linienabstand ist, wie erwähnt, in der Umgebung der Nullstellen ungefähr 1 cm^{-1}. Im vorliegenden Falle scheint aber keine der Nullstellen eine 3 cm^{-1} breite Lücke anzuzeigen. Statt der Nullstellen mit einer bzw. drei fehlenden Linien sieht man hier vielmehr Nullstellen mit Überdeckung bzw. mit nur einer fehlenden Linie. Wenn aber das System I mit ${}^2\Pi_{1/2} \to {}^2\Pi_{1/2}$ und das System II mit ${}^2\Pi_{3/2} \to {}^2\Pi_{3/2}$ identifiziert wird, so muß auch die Annahme gemacht werden, daß die Nullstellen in allen Fällen überdeckt sein mögen, doch der Sinn der Kollineation:

${}^2\Pi_{1/2} \to {}^2\Pi_{1/2}$ ... eine fehlende Linie	System I	Überdeckung
${}^2\Pi_{3/2} \to {}^2\Pi_{3/2}$ ... drei fehlende Linien	System II	Überdeckung und eine fehlende Linie

nicht geändert sei.

Wie schon bemerkt wurde, kann der näherungsweise konstante, d. h. der von der Rotationsquantenzahl unabhängige Linienabstand durch die Annahme gedeutet werden, daß in der Zweigformel

$$\nu = \nu_0 + (B' + B'')\, m - (B' - B'')\, m^2$$

das quadratische Glied sehr klein, d. h. daher für diese Banden angenähert $B' = B''$ sei. Der Linienabstand ist so gleich $2B' = 2B''$ und wir haben in den Zweigen mit einem Linienabstand von ungefähr 1 cm^{-1} B-Werte von ungefähr 0,5 cm^{-1}. Die Frage, ob in den CO_2-Emissionsbanden der symmetrische Charakter des CO_2-Moleküls ja einen alternierenden Linienausfall hervorgerufen hat, oder nicht, wurde — im Falle der einfach gebauten rot abschattierten CO_2-Banden — in folgender Weise beantwortet: Einerseits sind die Bandenlinien mit einem Λ-ähnlichen Dublett behaftet und der beobachtete Staggering war sehr leicht als eine Folge des alternierenden Ausfalles einer Linienkomponente zu erklären. Andererseits unterlagen die Bandenlinien der Forderung, daß sich für den Kernabstand C—O — berechnet aus der Rotationskonstante dieser Banden — ungefähr derselbe Wert ergeben soll, der sich auch aus den CO- und CO^+-Banden berechnen läßt. Es stellte sich übereinstimmend heraus, daß die beobachteten Linien einem derartigen Nacheinander der Laufzahlen m entsprechen, welches mit keinem alternierenden Ausfall behaftet ist. Aus $B = 0{,}5$ und aus der effektiven Masse $\mu = 2\,M_{\text{Sauerstoff}} = 53{,}12\,g \cdot 10^{-24}$ (berechnet für die Symmetrieachse des CO_2-Moleküls) ergibt sich im vorliegenden Falle der Abstand zwischen dem einen der Sauerstoffatome und dem Kohlenstoffatom von ungefähr 1,0 Å. Die einfachen rot abschattierten CO_2-Banden (mit $B = 0{,}4$ cm^{-1}) ergeben 1,2 Å, die CO- und CO^+-Banden Werte zwischen 1,1 und 1,2 Å. Diese Zahlen machen es wahrscheinlich, daß in den Zweigen mit einem Linienabstand von 1 cm^{-1} auch im vorliegenden Falle kein Linienausfall stattgefunden hat, wogegen im Bereich der alternierenden Intensität bzw. in den Zweigen mit einem Linienabstand von 2 cm^{-1} (alternierender Linienausfall?) die Symmetrie schon mitgewirkt haben sollte. Es muß aber bemerkt werden, daß sowohl die alternierende Intensität als auch ihre Aufhebung durch das Magnetfeld (siehe später) noch andere Ursachen — Prädissoziation, Analogie zur Auslöschung der Jodfluoreszenz durch das Magnetfeld usw. — haben kann.

Betrachtet man das Aussehen und die Verteilung der Zweiglinien genauer, so stellt sich heraus, daß die Linienschärfe und der Linienabstand merkwürdige Eigentümlichkeiten zeigen. Von der Nullstelle I/2 bis 34500,5 sieht man *im Zweig* P^{I} Linien von mäßiger Schärfe. Der Linienabstand zeigt in dieser Gegend kleinere Unregelmäßigkeiten. Von 34499,5 an bis zu 34491,1 kann man aber ausgezeichnet scharfe Linien mit konstantem Linienabstand sehen. Die nächstfolgende Linie 34490,1 ist stärker als die bisherigen. Dann folgen zwei etwas schwächere Linien, nachher bei 34486,8 eine stärkere. Jetzt erfolgt der jähe Intensitätsabfall der nächsten, dritt-

nächsten usw. Linien. Fig. 2 und 3 zeigen den Zweig P^1 mit und ohne Magnetfelder (angegeben durch $\Delta\, r_{norm} = 0, 0{,}70, 1{,}33$) mit eingezeichneter Skale der Wellenzahlen in etwa zwanzigfacher Vergrößerung. Sie lassen

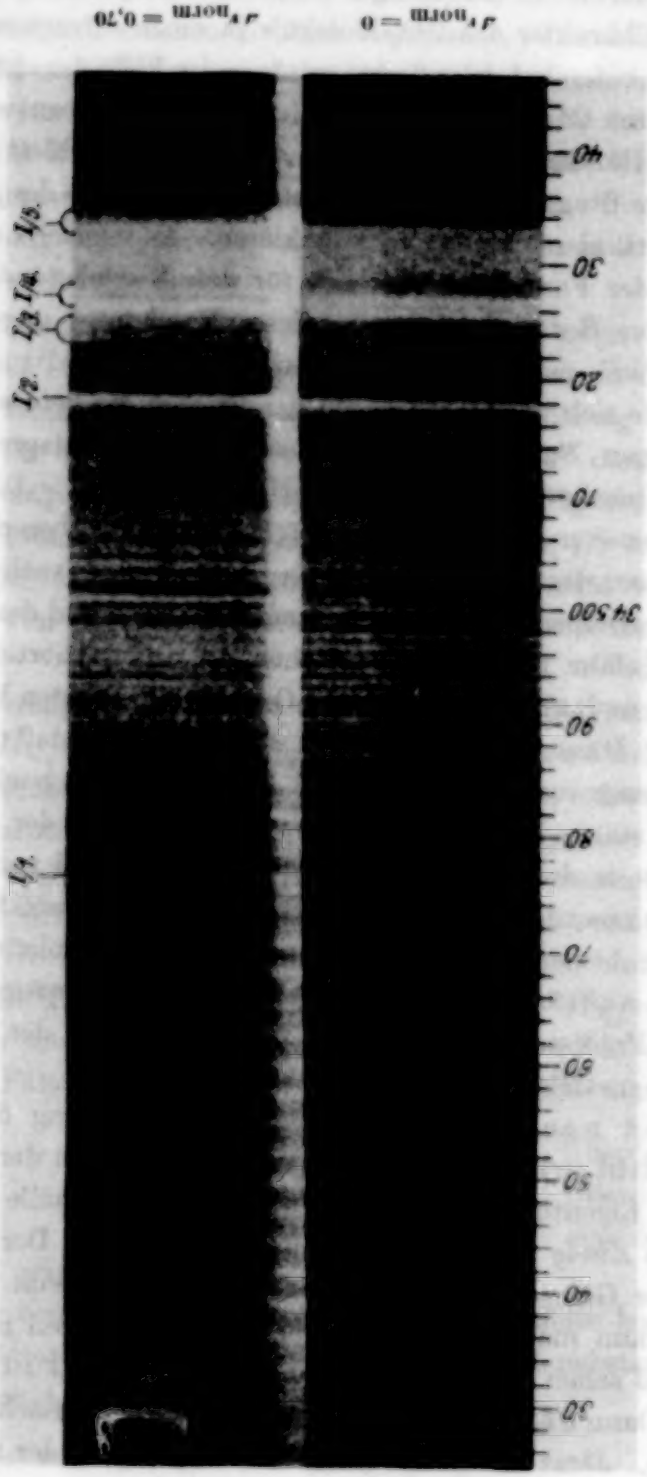


Fig. 2. Zweig P^1.

die vorangehenden und nächstfolgenden Eigentümlichkeiten deutlich hervortreten. Man sieht auch, daß die alternierende Schwächung der Linien auch von einer Verbreiterung derselben begleitet ist und die letztere

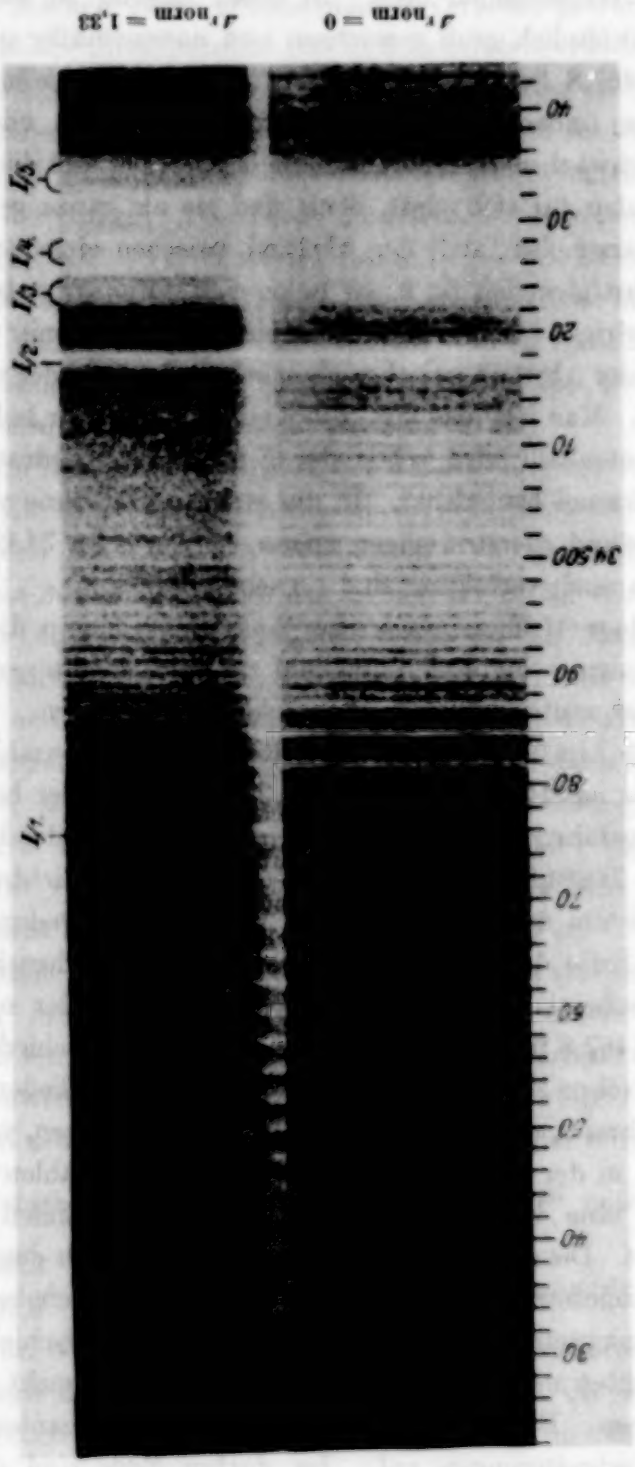


Fig. 8. Zweig P^1.

zum Teil in eine gut wahrnehmbare Verdopplung übergeht. Auch die stark gebliebenen Linien weisen zuweilen Verdopplungen auf. Von den Komponenten des Dubletts ist meistens jene die stärkere, die in der Richtung der größeren Wellenzahlen liegt. In dieser Gegend ist auch der Linienabstand ungewöhnlich groß gewachsen und unregelmäßig geworden. Von der Linie 34467,8 (stark, scharf) gegen die Richtung höherer Rotationsquantenzahlen finden wir ein Alternieren der starken und kaum wahrnehmbaren schwachen Linien. Die Serie der starken und die der schwachen Linien verlaufen für sich glatt, doch sind sie als ganze gegeneinander in dem Sinne verschoben, daß der Abstand zwischen einer schwachen Linie und der nächstfolgenden (d. h. zu höherer Rotationsquantenzahl und zugleich zu niedriger Wellenzahl gehörenden) starken Linie um etwa 30% größer ist als der Abstand zwischen einer schwachen und der vorhergehenden starken Linie. Man hat also ein „Staggering". Bei sehr hohem Werte der Rotationsquantenzahl wird schon der Einfluß des quadratischen Gliedes in der Zweigformel bemerkbar. In der starken Halbserie vom P^{I} wächst der Linienabstand zuerst weniger, später — von etwa 34428,1 an, soweit bis die Linien noch verfolgbar sind — sehr schnell.

Die in Magnetfeldern gemachten Aufnahmen lassen die Verschiedenheiten der Linien — die auch ohne Feld zahlreich waren — als Funktionen der Rotationsquantenzahlen noch stärker hervortreten. *Im schwachen Felde* sind die Linien von niedrigerer Rotationsquantenzahl bis zur Linie 34500,5 (diese nicht eingeschlossen) in der Richtung der höheren Wellenzahlen um ungefähr $\Delta\, \nu_{\mathrm{norm}}/2$ verschoben. Der Bereich der Linien zwischen 34500,5 und 34484,3 ist in der entgegengesetzten Richtung (also nach Rot) ungefähr um den gleichen Betrag verschoben. Dadurch entsteht an der violetten Seite der Linie 34500,5 eine sehr gut wahrnehmbare Lücke. Außerdem erscheint diese Linie sehr verstärkt. In der nächstfolgenden Gegend bis 34467,8 findet man Verschiebungen von verschiedener Richtung. Die Linien, die ohne Magnetfeld als Dublette erschienen, fließen im schwachen Felde in eine breite, diffuse Linie zusammen. Im weiteren, von 34467,8 an, bis die Linien in der Richtung der niedrigeren Wellenzahlen verschwinden, findet wieder eine Violettverschiebung der starken Linien um ungefähr $\Delta\, \nu_{\mathrm{norm}}/2$ statt. Die schwachen Linien sind ungefähr mit demselben Betrag in die entgegengesetzte Richtung (also nach Rot) verschoben. Man sieht also, daß die magnetischen und die unmagnetischen Verschiebungen gegeneinander gerichtet sind: Das magnetische Staggering sucht das ursprüngliche aufzuheben. Die Linien mit höheren Rotationsquantenzahlen zeigen allmähliche Verbreiterungen auf. *Im starken Felde* sind die Linien bis

34500,5 sehr verwaschen, in der Gegend 34500,5 bis 34484,3 sind sie dagegen beinahe gar nicht beeinflußt. Im nächstfolgenden Bereich — wo schon ohne Feld Unregelmäßigkeiten, Verdopplungen usw. vorkommen — findet man die interessante Tatsache, daß der alternierende Intensitätswechsel der Linien im starken Felde gewissermaßen verkehrt geworden ist. Die Linien ohne Feld, die ihre Intensität plötzlich einbüßten, erleiden im Magnetfeld keine Schwächung und sie sind manchmal intensiver als jene, die ohne Feld stärker waren. Von der Linie 34467,8 beginnend finden wir, soweit es verfolgt werden kann, eine Violettverschiebung und zugleich eine starke Verbreiterung der Linien. Das Ende (zuweilen die Komponente) der — durch das Magnetfeld — verschobenen Linien gegen Rot ist schärfer, daher auch stärker als das Ende gegen Violett. Die Liniemmitte ist in der Richtung der größeren Wellenzahlen wieder ungefähr um $\Delta\nu_{norm}/2$ verschoben. Von 0,5 cm^{-1} ohne Feld wächst die Linienbreite auf das Dreifache, gegen höhere Rotationsquantenzahlen sogar noch mehr auf.

Hinsichtlich des Linienabstandes, der Schärfe und des Zeemaneffektes findet man im *Zweige* P^{II} qualitativ dieselben Verhältnisse wie im Zweige P^{I}, doch ergeben sich quantitative Abweichungen. Von der Nullstelle 34680,9 an bis zur Linie 34663,9 hat man das Gebiet der mäßig scharfen und nur näherungsweise äquidistant verteilten Linien, die im Magnetfeld kaum merkbar beeinflußt werden. Die nächstfolgenden zwei Linien sind einander näher gerückt und die erste von dieser, 34662,9, zeigt den Effekt der Verstärkung im schwachen Felde; auch der Abstand zwischen 34663,9 und 34662,9 ist im Magnetfelde durch die Violettverschiebung des letzteren vergrößert. Die Linien zwischen 34660,8 und 34656,1 sind sehr scharf und äquidistant verteilt, der Abstand erscheint hier aber nur ungefähr halb so groß (acht Linien auf einer Distanz von nur 4,7 cm^{-1}) als an anderen Stellen der Bande. Die Anomalie, daß zwischen zwei starken Linien nicht eine, sondern drei schwächere Platz haben, zeigt sich im Falle des Zweiges P^{I} nur einmal, in dem Zweige P^{II} dreimal. Nachher (nach 34648,3) ist bloß jede zweite Linie geschwächt. Auch im Zweige P^{II} findet man Verdopplungen usw. sowohl in der starken als auch in der schwachen Linienfolge. Dem starken Dublett $\begin{cases}34476{,}2\\34475{,}0\end{cases}$ im Zweige P^{I} entspricht im P^{II} das bei $\begin{cases}34638{,}2\\34637{,}6\end{cases}$. Während im P^{I} die Dublettkomponente nach Rot die schwächere war, ist im P^{II} die Dublettkomponente nach Rot die stärkere. Im starken Felde findet man auch für P^{II}, daß Linien, die ohne Feld alternierend geschwächt waren, im Felde keine Schwächung erleiden; in dieser

Gegend sind die Abstände auch für P^{11} von variabler Richtung. Von der Linie 34634,2 gegen höhere Rotationsquantenzahlen sind alle (ohne Feld starke) Linien gegen Violett — diese, die ohne Feld geschwächt wurden,

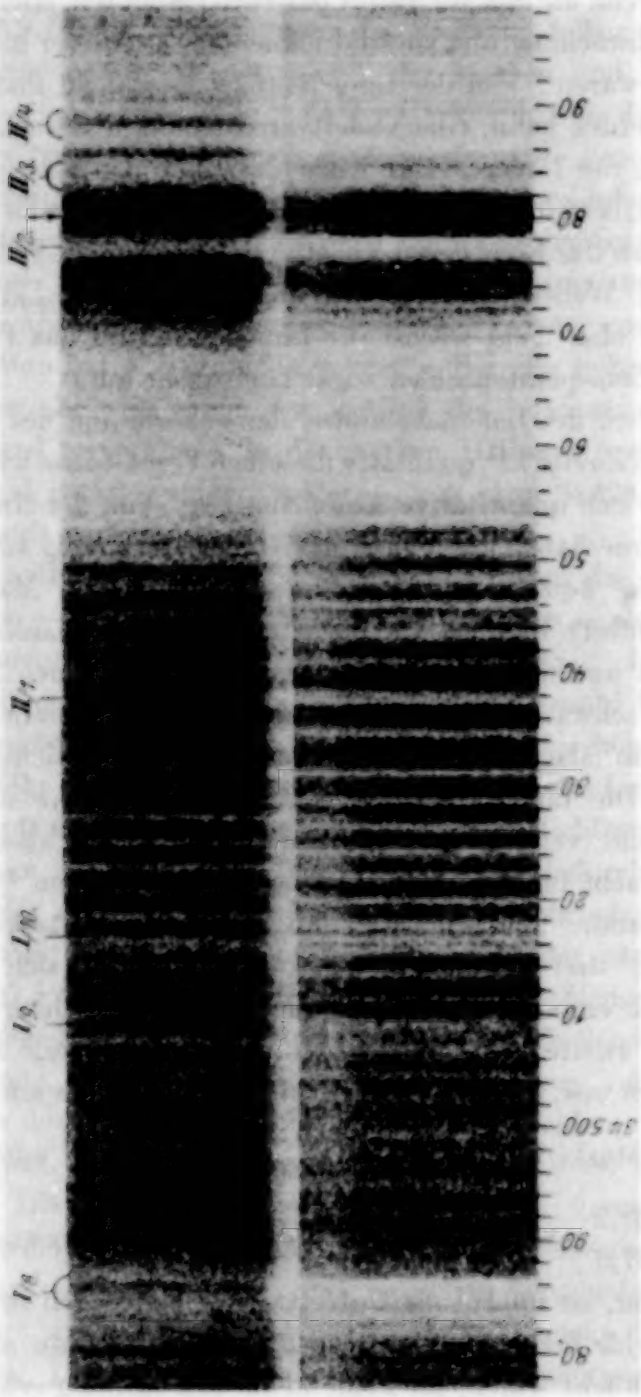


Fig. 4. Zweig P^{11}.

Die Zahl 34500 muß durch die Zahl 34600 ersetzt werden.

gegen Rot — um etwa $\Delta\nu_{norm}/2$ verschoben. Aber im Gegensatz zu P^{I} findet im P^{II} bis 34606,7 keine Verbreiterung im Felde statt. Die Linien im starken Felde sind fast ebenso scharf wie ohne Feld. Bei 34604,4 setzt aber die Verbreiterung plötzlich ein. Fig. 4 stellt den Zweig P^{II} ohne und mit starkem Feld dar.

Die Zweige R^{I} bzw. R^{II} sind ohne und mit starkem Feld in den Fig. 5 bzw. 6 dargestellt. Von den R^{I}-Linien mit niedrigen Rotationsquantenzahlen sind infolge der Überlagerung mit den Komplexen *1*/3, 4, 5 nur wenige beobachtbar. Der ursprüngliche Linienabstand von etwa 1 cm^{-1} springt bei der Linie 34543,9 auf ungefähr 1,5 cm^{-1}, um nach 34547,1 auf ungefähr 2 cm^{-1} zu wachsen und bleibt bis zum Kopfe *1*/8 beinahe konstant. Im Zweige R^{II} bei 34703,7 ereignet sich dasselbe. Für beide *R*-Zweige findet man, daß die Linien mit kleineren Rotationsquantenzahlen durch magnetische Felder kaum beeinflußt sind. Bei mittleren und größeren Rotationsquantenzahlen ergeben sich Verschiebungen — von entgegengesetzter Richtung, wie sie bei den *P*-Zweigen beobachtet wurden. Während nämlich die starken *P*-Linien durch das Magnetfeld nach Violett, sind die starken *R*-Linien nach gegen Rot verschoben. Für die Verbreiterungen, die im Bereiche des doppelten Linienabstandes durch das Feld erzeugt worden sind, läßt sich folgendes feststellen: Während die Linien R^{I} nur in dem Maße verbreitert sind wie die Linien P^{I}, zeigen die Linien R^{II} im Gegensatz zu den Linien P^{II} (die bis zu einer bestimmten Linie kaum verbreitert sind) sogar ein allmähliches Zerfließen. Die Fig. 5 und 6 lassen auch erkennen, wie rasch, d. h. ohne Vorbereitung, die beinahe äquidistante Linienfolge der Zweige R^{I} und R^{II} durch die Köpfe I/8 und II/8 beendigt wird: Während die Bandenlinien, die einem Kopfe vorangehen, im allgemeinen immer ein allmähliches Konvergieren zeigen, sind die *R*-Linien hier unmittelbar vor den Köpfen keinesfalls bedeutend enger gestellt als die übrigen. Diese Erscheinung macht die Realität der Köpfe I/8 und II/8 als wirkliche Köpfe der *R*-Zweige fraglich. Doch darf hier nicht unerwähnt bleiben, daß die Linien P^{I} von sehr hoher Rotationsquantenzahl (nach der Linie 34428,1) ein sehr schnelles Anwachsen des Linienabstandes zeigen (siehe oben), was sich im Zweige R^{I} nach allen Erwartungen in einer sehr schnellen Verminderung der Linienabstände, also wahrscheinlich in der Kopfbildung, wiederfinden muß. Andererseits muß man wieder beachten, daß in dieser Gegend nicht nur die Linien P^{I} sehr schwach geworden sind, sondern daß auch schon die Linien R^{I}, die dem Kopfe I/8 vorangehen, merklich schwach erscheinen, obwohl von jedem Kopfe — durch die schon oben berichtete wachsende Schwärzung des Hintergrundes — eine

Intensitätszunahme vorgetäuscht wird. Die Köpfe I/8 und II/8 erscheinen viel zu stark, um wirkliche Köpfe der Zweige R^{I} und R^{II} zu sein.

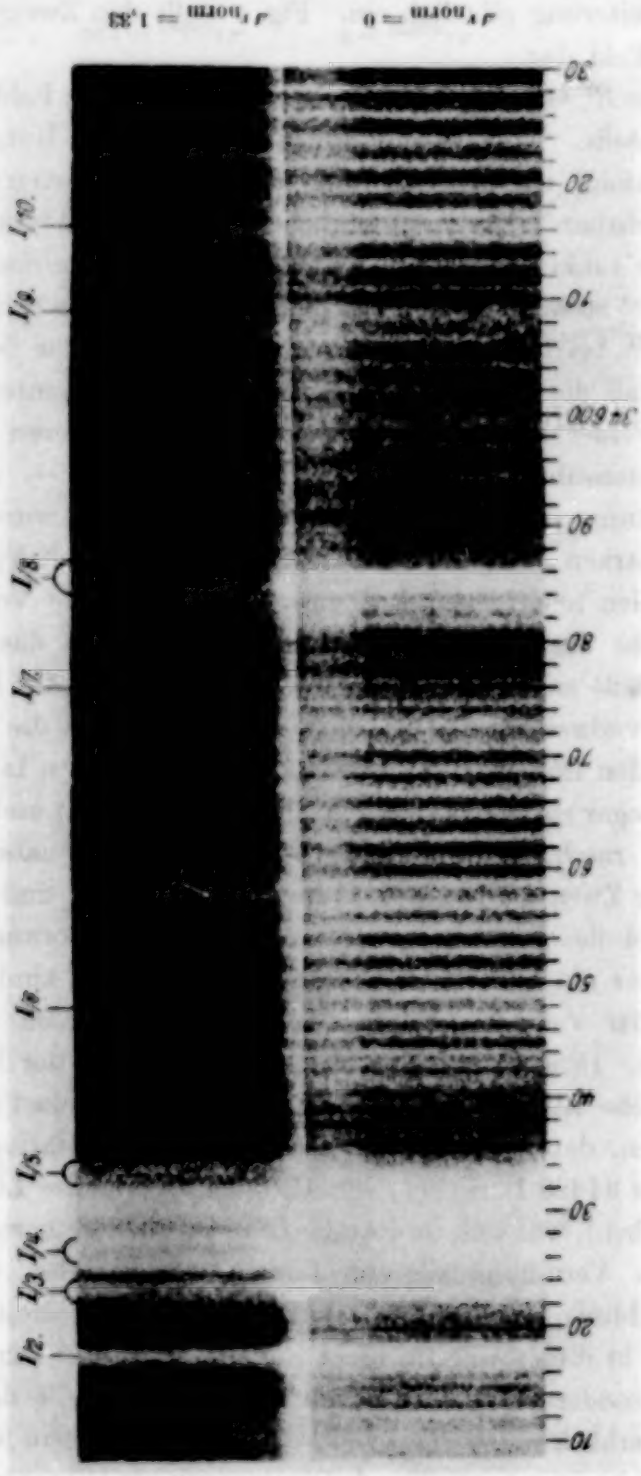


Fig. 5. Zweig R^{I} und $R^{I}_{\bullet}$.

Die Deutung der schwachen Zweige R_*^{I} und R_*^{II} stößt auf Schwierigkeiten. Die Linien dieser Zweige liegen bis zu den Köpfen I/8 und II/8

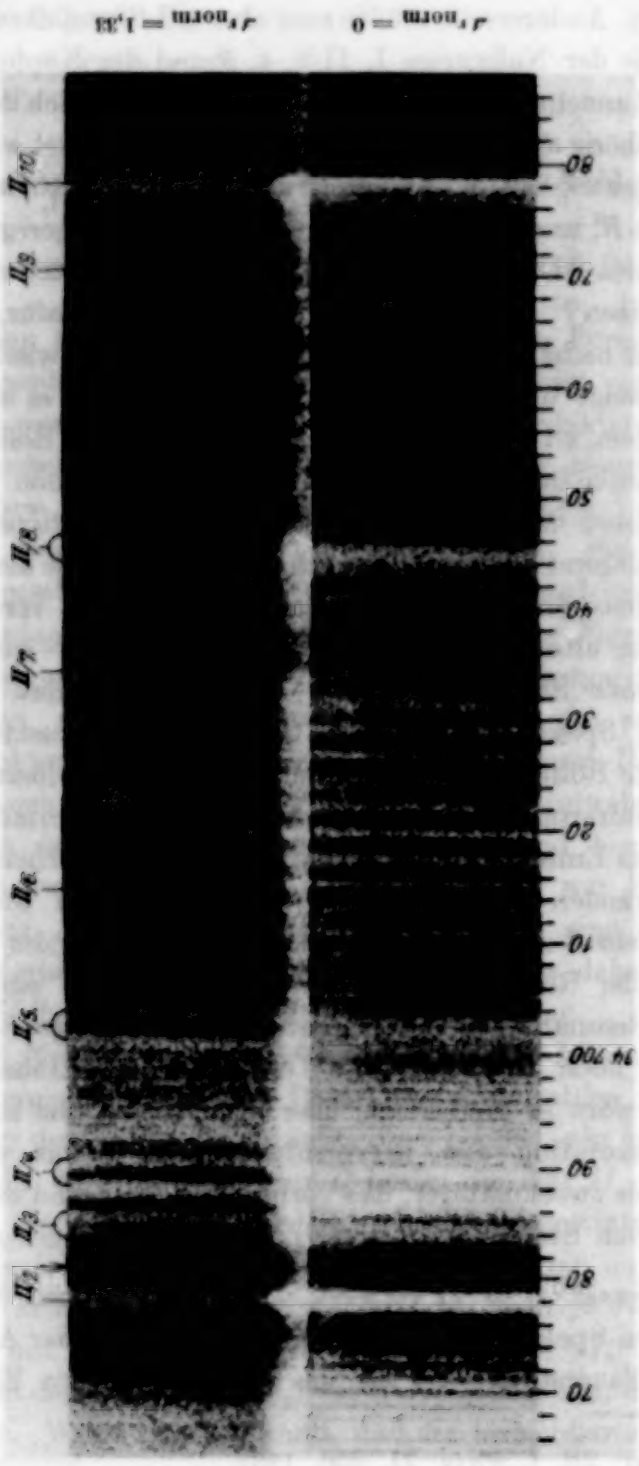


Fig. 6. Zweig R^{II} und R_*^{II}.

in derselben Weise zwischen den starken Linien R^{I} und R^{II}, als ob sie geschwächte Linien R^{I} und R^{II} wären. Wir haben also den Eindruck, als ob die abgeschwächten Halbzweige der Zweige R^{I} und R^{II} in R_*^{I} und R_*^{II} wiederzufinden wären. Andererseits müßte man aber auf Grund der obenerwähnten Triplettanalogie der Nullzweige I, II/3, 4, 5 und der Köpfe I, II/7, 8, 10 bzw. 11, 12, 13 annehmen, daß — wenn R_*^{I} und R_*^{II} wirklich den Köpfen I/10 und II/10 zugehörig sind (was auf Grund des Aussehens viel wahrscheinlicher ist als die Zugehörigkeit der Zweige R^{I} und R^{II} zu den Köpfen I/8 und II/8 — diese Zweige R_*^{I} und R_*^{II} einem anderen System mit angeregter $\varkappa$-Quantenzahl entsprechen. Dagegen fragt es sich, wo denn die entsprechenden P_*-Zweige bleiben? Die Aufnahmen sprechen nicht dafür, daß diese P_* — wenn sie nur nicht außerordentlich schwach sind — zwischen den Linien der starken Zweige übersehen wären. Vielleicht dürfte es an dieser Stelle nicht verfehlt sein, an die wahrscheinlich sehr bedeutende Rolle der Resonanz bzw. Perturbation im CO_2-Spektrum zu erinnern. Schon das äußerliche Aussehen der oben dargestellten vier Bereiche der Rotationsquantenzahlen — erstens die Gegend der bloß mäßig scharfen, zweitens die der ausgezeichnet scharfen, drittens die der verbreiterten und zuweilen verdoppelten und viertens die der alternierend abgeschwächten Linien — sprechen für das Mitwirken ganzer Störungsbereiche. Der Umstand, daß der Resonanz schon in dem Spektrum, das dem Grundelektronenzustand entspricht, eine bedeutende Rolle zukommt, wurde für den Ramaneffekt von Fermi[1]) und für das infrarote Absorptionsspektrum von Dennison[2]) bewiesen. Nun scheint das Emissionsspektrum (welches sehr wahrscheinlich mehreren Elektronenzuständen entspricht) aus solchen einander durchdringenden Systemen aufgebaut zu sein, die sowohl vom Standpunkt der Schwingungen als auch dem der Rotation einander sehr ähnlich sind: eine für die Ausbildung von Resonanz bzw. Perturbation sehr günstige Situation. Da aber zur Zeit noch keinesfalls alle Terme des CO_2-Emissionsspektrums bekannt sind, wäre es unüberlegt, über die Niveaus, die sich gegenseitig stören, Prädissoziation usw. hervorrufen dürfen, etwas vorauszusagen. Es erscheint uns zweckmäßiger, das vorliegende Band und dessen Zeemaneffekt zuerst vom Standpunkte eines ${}^2\Pi \to {}^2\Pi$-Überganges zu besprechen.

Der Standpunkt ${}^2\Pi \to {}^2\Pi$ verbirgt in sich die Annahme, daß der Träger des vorliegenden Spektrums von Elektronen mit ungerader Anzahl umhüllt ist. Da die Sauerstoffatome wie das Kohlenstoffatom Elektronen von

[1]) E. Fermi, ZS. f. Phys. **71**, 250, 1931.
[2]) D. M. Dennison, Phys. Rev. **41**, 304, 1932.

gerader Anzahl enthalten, muß das Spektrum wahrscheinlich von dem Ion CO_2^+ emittiert sein.

Hund gibt für die magnetische Aufspaltung der Rotationsterme eines Moleküls folgende Formel:

$$\text{Fall a)} \quad \Delta\nu = \frac{M\Omega(\Omega+\Sigma)}{J(J+1)} \cdot \Delta\nu_{\text{norm}}$$

$$\text{Fall b)} \quad \Delta\nu = \frac{M\Delta\nu_{\text{norm}}}{J(J+1)}\left[\frac{\Lambda^2}{2K(K+1)}\{J(J+1)+K(K+1)-S(S+1)\}\right.$$
$$\left. + \{J(J+1)-K(K+1)+S(S+1)\}\right].$$

Die Buchstaben haben die übliche Bedeutung. Die Formeln von Hill[1]), die für Zwischenfälle (a, b) abgeleitet sind, konnten im vorliegenden Falle nicht benutzt werden, weil die Werte der Kopplungsfaktoren: $\lambda = \Delta E/B$, wegen den unbekannten Dublettaufspaltungen der oberen und unteren Terme $\Delta E'$ bzw. $\Delta E''$ (der bekannte Wert von 162 cm^{-1} stellt ja nur die Differenz der zwei ΔE-Werte dar) unbestimmt sind. Fig. 7 und 8 stellen die Aufspaltungsbilder für $^2\Pi$ (a) und $^2\Pi$ (b) bei niedrigen und größeren Rotationsquantenzahlen dar. Die Betrachtung dieser Figuren lehrt sofort, daß im vorliegenden Falle ein $^2\Pi$ (a) $\rightarrow$ $^2\Pi$ (a)-Übergang gänzlich ausgeschlossen sei, denn das System $^2\Pi_{1/2}$ (a) $\rightarrow$ $^2\Pi_{1/2}$ (a) zeigt keine Aufspaltungen, obwohl in der Tat beide Systeme I und II Zeemaneffekte aufweisen. Auch die Annahme $^2\Pi$ (b) $\rightarrow$ $^2\Pi$ (b) ist unwahrscheinlich. Die Aufspaltungen der oberen und unteren Terme sind hier identisch und infolge der Auswahlregel $\Delta M = \pm 1{,}0$ haben wir nur Effekte von der Größenordnung $\Delta\nu_{\text{norm}}/J$ zu erwarten. Praktisch sind diese schon bei mäßigen J-Werten nicht zu beobachten. Es bleibt daher der Übergang $^2\Pi$ (a) $\longleftrightarrow$ $^2\Pi$ (b) als die wahrscheinlichste Annahme.

Während für den Zeemaneffekt der P- und R-Linien das Verhältnis der Zeemanterme bei größeren Rotationsquantenzahlen maßgebend ist, müssen wir für den Effekt der Q-Linien diese bei den sehr kleinen J-Werten betrachten, da die Intensität der Q-Linien in den $\Pi \rightarrow \Pi$-Übergängen infolge der Hönl-London-Mullikenschen Intensitätsgesetze mit J sehr rasch abnehmen muß. Wie Fig. 7 zeigt, darf man im Bande $^2\Pi_{1/2}$ (a) $\longleftrightarrow$ $^2\Pi_{1/2}$ (b) keinen nennenswerten Effekt für niedrige J-Werte erwarten. Dies stimmt mit der Erfahrung überein. Im Bande $^2\Pi_{3/2}$ (a) $\longleftrightarrow$ $^2\Pi_{3/2}$ (b) bekommt man dagegen für Q ($1^1/_2$) das Aufspaltungsbild, das in der Figur 9 dargestellt ist. Wenn man annimmt, daß die benachbarten Komponenten

[1]) E. L. Hill, Phys. Rev. **34**, 1507, 1929.

— infolge der mäßigen Auflösungen und Dispersion — zusammenfließen, bekommt man eine breite innere Komponente und zwei entgegengesetzt polarisierte äußere Komponenten, deren Abstand $1{,}2\ \Delta\nu_{norm}$ beträgt. Für das starke Feld mit $\Delta\nu_{norm} = 1{,}33\ cm^{-1}$ bekommt man dadurch $1{,}6\ cm^{-1}$ als einen Abstand der äußeren Komponenten, der sich mit dem experimentellen Befund deckt, doch ist die Polarisationsrichtung verkehrt.

Fig. 7.

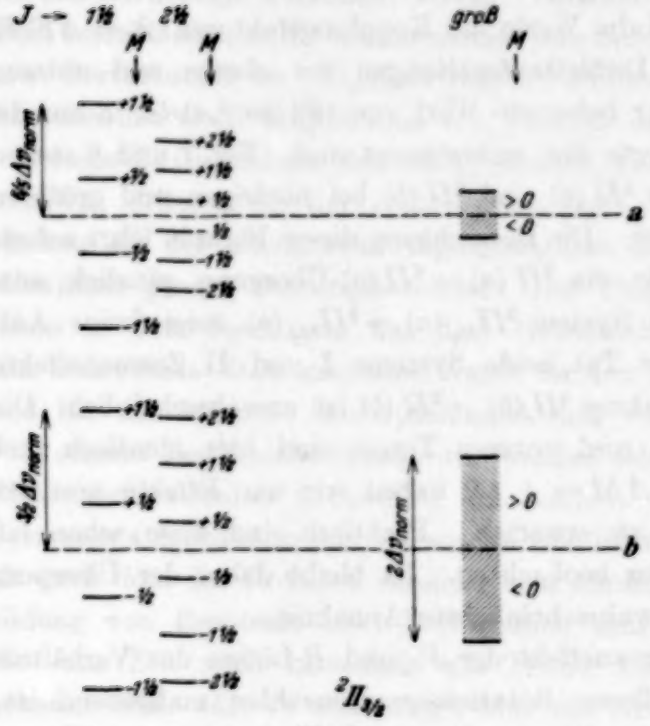


Fig. 8.

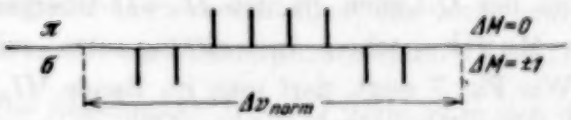


Fig. 9.

Wie wir schon erwähnt haben, erleiden die Linien P und R durch die Einwirkung des Feldes außer Verbreiterungen auch Verschiebungen, und zwar solche von verschiedener Art. Bei mäßigen J-Werten sind ganze Bereiche gegen Rot oder gegen Violett verschoben; bei größeren J-Werten verschiebt das Feld die alternierend schwachen und starken Linien auch alternierend hin und her. Wir haben es eigentlich mit einer Art von „magnetischem Staggering" zu tun. Dies ist insoweit von dem bekannten Staggering verschieden, als hier die Verschiebung nicht mit der Rotationsquantenzahl, sondern mit der Feldstärke proportional anwächst. Das Zustandekommen eines jeden Staggerings wurde in zweiatomigen Molekülen durch

die Annahme des alternierenden Ausfalls von Komponenten eines Spin- oder Λ-Dubletts gedeutet. Es liegt nun auch im vorliegenden Falle nahe, für die Ursache des magnetischen Staggering einen alternierenden Ausfall eines Teiles der Zeemanterme anzunehmen. Die konstante Verschiebung um $\Delta\nu_{norm}/2$ könnte vielleicht in der Weise gedeutet werden, daß man die Zeemanterme mit $M > 0$ und $M < 0$ alternierend ausfallen läßt. Als Ergebnis haben wir für mittlere und größere J-Werte im Falle a) ein Aufspaltungsbild, dessen Schwerpunkt sehr nahe an dem des unbeeinflußten Termes liegt. Im Falle b) rückt der Termschwerpunkt des Aufspaltungsbildes vom unbeeinflußten Term um $\pm\Delta\nu_{norm}/2$ alternierend weiter, wodurch auch die Zeemanübergänge um diesen Betrag alternierend verschoben werden. Betreffs der Verbreiterungen der Linien muß man beachten, daß im Falle ${}^2\Pi_{1/2}(a) \longleftrightarrow {}^2\Pi_{1/2}(b)$ ein unbeeinflußter Term mit einem Term kombiniert wird, der sich stets verbreitert. Im Falle ${}^2\Pi_{3/2}(a) \longleftrightarrow {}^2\Pi_{3/2}(b)$ werden dagegen beide Terme beeinflußt. Da für die Übergänge nur die Differenz maßgebend ist, erwartet man für den vorigen Fall im Einklang mit der Erfahrung schon bei mäßigen Rotationsquantenzahlen viel größere Verbreiterungen. Wie unten gezeigt wird, erscheinen die Rotationsterme des vorliegenden Spektrums mit einem nichtvernachlässigbaren Λ-ähnlichen Dublett behaftet, wodurch eine Verwicklung des Zeemaneffektes erwartet werden muß.

Die Numerierung der Linien und die Bildung von Kombinationsdifferenzen in den Zweigen P und R stößt auf Schwierigkeiten. Da von der dargestellten Struktur nur ein Band vorhanden ist, hat man über die Richtigkeit des Numerierens keine Kontrolle. Das Vorkommen identischer Perturbationen in den Zweigen P und R würde uns helfen, wenn diese eindeutig feststellbar wären, dies ist aber keineswegs der Fall. Wenn man die Linien von den Nullstellen ausgehend mit einer willkürlichen Laufzahl m versieht, so stellt sich heraus, daß die Stellen, die nach ihrem äußerlichen Anblick dieselbe Perturbation zeigen, in den Zweigen P^{I} und P^{II} zuweilen bis auf fünf bis sechs Einheiten verschiedene Laufzahlen bekommen. Ferner sind Teile der R-Zweige durch die Komplexe I, II/3, 4, 5 überlagert, wodurch die fortschreitende Numerierung unsicher gemacht wird. Während die P-Zweige im Bereich der stärksten Perturbationen gut wahrnehmbare Dublette aufweisen, die eine Identifizierung der entsprechenden Linien P^{I} und P^{II} vielleicht ermöglichen würden, weisen die R-Zweige keine Dublette, nur Verbreiterungen auf, doch sind sie unsicher genug, um das Festlegen einer wirklich eindeutigen Numerierung zu vereiteln. Infolge der obigen Unsicherheit können auch die Absolutwerte der Rotationstermdifferenzen

$$\Delta T'(m) = R(m) - P(m)$$

und

$$\Delta T''(m) = R(m-1) - P(m+1)$$

nicht ermittelt werden. Man findet aber, daß sich bei jeder beliebigen Numerierung (d. h. beim Verschieben der Laufzahlen um einige Einheiten) für alle vier Kombinationen

$$R^{\mathrm{I}}(m) - P^{\mathrm{I}}(m), \quad R^{\mathrm{I}}(m-1) - P^{\mathrm{I}}(m+1),$$
$$R^{\mathrm{II}}(m) - P^{\mathrm{II}}(m), \quad R_{\mathrm{II}}(m-1) - P^{\mathrm{II}}(m+1)$$

fast dieselben $\Delta T(m)$-Werte ergeben. Es zeigt sich also, daß die Rotationskonstanten für obere und untere Niveaus angenähert gleich seien. Doch zeigen die $\Delta T(m)$-Werte unabhängig von der Numerierung, daß die Differenz $\Delta T(m+1) - \Delta T(m)$ — die im Falle eines einfachen zweiatomigen Moleküls mit 4 B gleich und in erster Näherung von m unabhängig sein muß — aufgetragen als Funktion von m merkwürdige Schwankungen

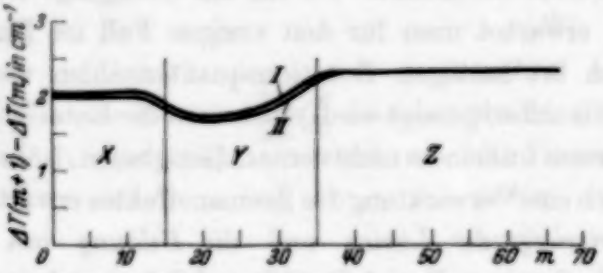


Fig. 10.

erleidet. Fig. 10 stellt diese Kurve dar. Die Bereiche der mäßig scharfen, die der sehr scharfen bzw. gestörten und die der alternierend geschwächten bzw. ausfallenden Linien sind in der Fig. 8 mit X, Y und Z angegeben. Die Betrachtung der Fig. 10 führt zu dem Ergebnis, daß die Werte

$$\Delta T(m+1) - \Delta T(m) = 4\,B^*$$

nur eine scheinbare Rotationskonstante B^* definieren können. Durch die Formel

$$B^* = B(1+\vartheta)$$

würde die wahre Konstante B mit den beobachteten $\Delta T(m+1) - \Delta T(m)$-Werten verknüpft sein. Wenn man annimmt, daß ϑ seinen Minimalwert Null im Bereiche Y erreichen soll, bekommt man für B den Wert ungefähr 0,4 $\mathrm{cm^{-1}}$, welcher der Rotationskonstante der einfach gebauten rot abschattierten CO_2-Banden sehr nahe kommt. [Ein genauerer Zahlenwert läßt sich wegen der obenerwähnten Unsicherheit der $\Delta T(m+1) - \Delta T(m)$-

Werte nicht angeben.] Bedenkt man ferner noch, daß der wahre B-Wert in dem Bereich zum Vorschein kommt, worin die Linien die schärfsten, die Linienabstände meistens konstant sind, so wird die Lösung der geschilderten Verhältnisse durch die Annahme eines A-ähnlichen Dubletts von selbst gegeben. Der Befund, daß sich die Abweichungen, Verschiebungen,

Tabelle 3. Zweig P^1.

34 516,3	34 491,1	34 466,8 *w*	34 436,5
514,8	490,1	465,0 *s*	—
513,3	489,0	463,9 *w*	433,9
512,2	487,9	462,5 *s*	—
511,2	486,8	461,4 *w*	431,0
510,1	485,5 *s*	459,9 *s*	—
509,1	484,3 *s*	459,3 *w*	428,1
507,9	483,2 *w*	457,4 *s*	—
506,8	482,8 *w*	456,1 *w*	424,9
505,7	481,6 *s*	454,9 *s*	—
504,4	479,9 *w*	—	421,6
503,2	479,0 *s*	452,3 *s*	—
502,0	478,2 *w*	—	418,1
501,5	476,2 *s*	449,8	—
500,5	475,0 *s*	—	414,3
499,5	473,6 *w*	447,2	—
498,4	473,3 *w*	—	410,1
497,2	471,9 *s*	444,6	—
496,3	471,1 *w*	—	405,6
495,2	470,3 *s*	442,0	—
494,2	469,3 *w*	—	400,6
493,2	468,1 *w*	439,3	—
492,1	467,8 *s*	—	

Tabelle 4. Zweig R^1.

34 518,2	34 536,3	—	—
519,2	537,0	34 554,7	34 572,7
520,0	538,2	—	—
521,2	539,3	556,4	574,6
522,5	539,9	556,7	—
—	540,9	—	576,5
—	541,7	558,8	—
—	542,8	—	578,1
—	543,9	560,7	578,6
—	—	—	—
—	545,4	562,9	579,8
528,7	—	—	580,1
529,7	547,1	564,9	—
531,0	—	—	581,7
531,7	548,9	566,7	—
532,9	—	—	583,2
—	550,8	568,8	
—	—	—	
535,0	552,7	571,0	

Verwaschenheit der Linien und, wie Fig. 8 zeigt, auch der Wert von ϑ im System II kleiner als im System I ergibt, deckt sich mit der Annahme ${}^2\Pi\,(a) \longleftrightarrow {}^2\Pi\,(b)$, da auch die Theorie (in zweiatomigen Molekülen) für ${}^2\Pi_{1/2}(a) \longleftrightarrow {}^2\Pi_{1/2}(b)$ ein viel größeres Λ-Dublett erwarten läßt als für Übergänge ${}^2\Pi_{3/2}(a) \longleftrightarrow {}^2\Pi_{3/2}(b)$.

Die Wellenzahlen der meßbaren Zweiglinien sind in den Tabellen 3 bis 10 in der Reihenfolge der Rotationsquantenzahlen — die selbst aber wegen der Unbestimmtheit nicht gegeben sind — angeordnet. Die Intensitätsschwankungen in den starken P^{I}- und P^{II}-Zweigen sind durch die Buchstaben *s* (stark) und *w* (schwach), die Stellen der ausfallenden Linien

Tabelle 5. Zweig $R^{\mathrm{I}}_{\bullet}$.

34 548,0	34 563,8	—	34 601,2
—	565,4	—	603,2
552,4	567,5	—	605,9
553,0	569,5	34 587,4	607,5
554,6	571,6	589,1	609,2
555,2	573,6	591,1	—
557,7	575,5	593,2	614,6
—	—	—	616,5
—	—	596,3	
561,8	—	598,9	

Tabelle 6. Zweig P^{II}.

34 680,2	34 658,7	34 638,2 *s*	34 615,7 *s*
679,7	658,0	637,6 *s*	—
—	657,3	636,7 *w*	613,4
677,5	656,6 *s*	635,5 *w*	—
676,1	656,1 *s*	634,7 *s*	611,1
675,2	655,2 *w*	633,9 *w*	—
674,0	654,5 *w*	632,6 *w*	609,1
672,9	653,8 *s*	631,2 *s*	—
671,6	653,0 *w*	630,3 *w*	606,7
670,5	652,2 *w*	630,0 *w*	—
669,2	651,1 *s*	628,7 *s*	604,4
668,1	650,4 *w*	627,3 *w*	—
667,0	649,3 *w*	626,4 *s*	602,2
666,2	648,3 *s*	625,7 *w*	—
665,1	647,5 *w*	624,2 *s*	600,2
663,9	646,3 *s*	623,4 *w*	—
662,9	644,8 *w*	622,1 *s*	597,4
662,3	643,5 *s*	621,5 *w*	—
661,7	642,7 *w*	619,9 *s*	594,6
660,8	641,1 *s*	618,9 *w*	—
660,1	640,0 *w*	617,7 *s*	592,0
659,4		—	

durch einen Horizontalstrich gekennzeichnet. Die Messungsergebnisse dürften — wenn die betreffende Linie nicht stark überlagert ist — bis auf $\pm 0{,}2\ \mathrm{cm^{-1}}$ genau sein.

Tabelle 7. Zweig R^{II}.

34 681,6	34 694,7	—	—
682,5	695,6	34 710,9	34 729,2
683,1	696,4	—	—
683,9	697,2	713,0	731,2
684,7	698,0	—	—
685,7	698,8	715,3	733,9
685,9	699,7	—	—
686,9	700,5	717,6	736,0
687,4	701,8	—	—
688,5	702,9	719,9	738,5
689,2	703,7	—	—
689,9	—	722,0	740,7
690,6	705,4	—	—
691,5	—	723,9	742,9
692,2	707,1	724,7	
693,0	—	—	
693,9	709,0	726,8	

Tabelle 8. Zweig R^{II}_{e}.

34 712,0	34 730,2	34 747,3	34 766,5
714,8	731,6	749,5	768,5
716,5	732,8	751,6	770,2
719,1	733,7	752,9	771,1
720,3	734,4	753,4	772,9
721,6	736,3	755,1	775,9
722,7	737,6	756,9	777,7
723,9	739,0	758,9	
725,8	741,5	761,0	
727,3	—	762,5	
728,5	—	764,6	

Tabelle 9.
Zweiglinien des Kopfes bei 34796,9.

34 779,4	34 784,6	34 789,4	34 794,5
780,4	785,9	790,6	795,4
781,2	787,1	792,0	796,2
782,0	787,7	792,6	
783,2	788,7	793,5	

Tabelle 10.
Zweiglinien des Kopfes bei 34 819,2

34 806,8	34 811,4	34 815,2	34 818,5
808,1	812,0	815,8	819,2
809,0	812,7	817,0	
810,1	813,9	817,5	

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war, einen Bericht über den experimentellen Befund, betreffend die Struktur und den Zeemaneffekt des Bandenkomplexes bei 2900 Å, zu geben. Vielleicht werden durch die hervorgehenden Ergebnisse auch theoretische Untersuchungen in Fluß gebracht, die man in der letzten Zeit von anderen Stellen über die Struktur der mehratomigen Moleküle unternommen hat. Dadurch läßt sich hoffen, daß die experimentelle Arbeit durch theoretische Untersuchungen, besonders die Kopplung von Λ- und $\varkappa$-Dubletten und deren Zeemaneffekte betreffend, ihre Stütze finden wird.

Der experimentelle Teil der Arbeit wurde im *Ryerson Physical Laboratory, University of Chicago* unter der Leitung des Herrn Prof. Robert S. Mulliken ausgeführt. Die Auswertung der Platten usw. erfolgte im *Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Budapest*, welches einen Teil seiner Ausrüstung dem *Naturwissenschaftlichen Forschungsfonds* und der *Széchenyi Gesellschaft* verdankt und unter der Leitung des Herrn Prof. B. Pogány steht.

Verfasser wünscht Prof. S. Mulliken, mit dem er die Ehre hatte, einen Teil seiner vorliegenden Ergebnisse durchzusprechen, für das teilnehmende Interesse und wertvolle Ratschläge auch hier seinen wärmsten Dank auszusprechen.

(Publikasjoner fra Chr. Michelsens Institutt No. 27.)

Wellenmechanische Berechnung der Rydbergkorrektion der Heliumterme.

Von **Egil A. Hylleraas** in Bergen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 26. April 1933.)

Im Anschluß an frühere Arbeiten werden sämtliche diskreten Termwerte des Heliums (bei einem angeregten Elektron) berechnet. Wenn der Polarisationseffekt zunächst vernachlässigt wird, kommt der Abschirmungs- und Austauscheffekt besonders bei den *S*-Termen sehr befriedigend heraus. Für den Polarisationseffekt, der schon bei den *P*-Termen eine bedeutende, bei den *D*-Termen sogar die Hauptrolle spielt, kann man nachher durch eine besondere Rechnung korrigieren, indem man die Polarisation als einen quadratischen Starkeffekt des Ions im Felde des äußeren Elektrons auffaßt. Die Berechnung der Polarisation wird nicht ganz exakt durchgeführt (Weglassen von kleinen Gliedern höherer Ordnung), dürfte aber, von den *S*-Termen abgesehen, als hinreichend genau angesehen werden. Die niedrigsten *S*-Terme $1\,^1S$ und $2\,^3S$ sind früher exakt berechnet, und da der Polarisationseffekt — in der Rydbergkorrektion ausgedrückt — im allgemeinen sich mit der Hauptquantenzahl nur wenig ändert, wäre es berechtigt, die Polarisationseffekte dieser beiden Terme als Näherungswerte auch bei den höheren Para- bzw. Orthotermen zu benutzen. Führt man aber trotzdem die Rechnung auch bei den *S*-Termen durch, so kommt zwar die Polarisation zum Teil ein wenig ungenauer heraus, dafür aber erhält man eine qualitative Erklärung gewisser charakteristischer Gegensätze zwischen den *P*-Termen einerseits und den *S*- und *D*-Termen andererseits bezüglich des Austauscheffektes.

Einleitung. Die exakte Berechnung von Termwerten bei mehreren Elektronen ist rechnerisch eine schwere Aufgabe, und man begegnet den Schwierigkeiten im vollen Maße schon beim Zweielektronenproblem des Heliums und der analog gebauten Ionen. Bei den Grundzuständen dieser Atome und Ionen konnten die Schwierigkeiten zwar durch Heranziehung ganz spezieller Methoden überwunden werden[1]). Auf höhere Zustände angewandt erwies sich aber dasselbe Verfahren nur wenig erfolgreich. Es konnte z. B. der Grundterm des Orthoheliums $2\,^3S$ noch recht leicht, der entsprechende Paraterm $2\,^1S$ dagegen erst mit großer Mühe berechnet werden[2]).

Geht man zu hochangeregten Zuständen über, so ist die Sachlage ungefähr folgende: Schon eine einfache Störungsrechnung gibt von den

[1]) E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **54**, 247, 1929; **65**, 209, 1930.
[2]) E. A. Hylleraas u. B. Undheim, ebenda **65**, 759, 1930.

P-Termen an einen qualitativ richtigen Überblick. Die fehlende Übereinstimmung stammt hauptsächlich von der Polarisation her, die schon bei den P-Termen mit der Abschirmung vergleichbar ist. Bei den S-Termen dagegen kommen die Para- und Orthoterme (in erster Näherung der Störungsrechnung) verkehrt heraus.

Um diese Schwierigkeit zu umgehen, versuchte Verfasser[1]) die Lösungen nullter Näherung sinngemäß zu modifizieren, indem ein Zusatzpotential $\delta(\delta+1)/r_2^2$ in der „ungestörten" Gleichung hinzugefügt bzw. in dem Störungspotential abgezogen wurde, in der Weise, daß bei passender Wahl von δ die mittlere Störungsenergie eines Para- und Orthotermes gleich Null, die ungestörte Energie dagegen schon in der Form

$$-4\,Rh - Rh/(n+\delta)^2$$

herauskam. Zu dieser fügt sich dann als Störungsenergie erster Ordnung nur die Austauschenergie mit + oder —, und zwar ergibt sich für diese das richtige Vorzeichen, und auch die richtige Größenordnung. Als erste Näherung einer Störungsrechnung gibt jedoch diese Berechnung keinen sicheren Anhalt für die Beurteilung der Rolle der Abschirmung im Verhältnis zur Polarisation. Das wird erst durch die jetzige Methode erreicht, indem durch systematische Reihenentwicklung einer Lösung nach bekannten Funktionen die Konvergenzgrenze eines Termes bei Vernachlässigung der Polarisation im Sinne der Variationsrechnung bestimmt wird.

Smyth[2]) hat kürzlich das Problem der hochangeregten S-Terme von He in anderer Weise in Angriff genommen, und zwar nach der von Fock[3]) angegebenen Variationsmethode. Diese Methode stellt bekanntlich eine Erweiterung der Hartreeschen Methode (of selfconsistent field) dar, in der Weise, daß auch die Austauschenergie berücksichtigt werden kann. (Die Polarisation wird auch bei dieser Methode ausgeschlossen.) Die theoretisch sehr schöne Methode scheint jedoch gewisse rechnerische Nachteile zu haben und liefert gewöhnlich nicht besonders genaue Termwerte. Auch in der Arbeit von Smyth scheint mir die Übereinstimmung nur mäßig befriedigend, wenn sie auch einen bedeutenden Fortschritt zeigt. Es kommen speziell die Paraterme ein wenig zu tief heraus. (Also selbst bei Vernachlässigung der Polarisation.) In dieser Hinsicht hat die gewöhnliche Variationsmethode (Ritzsches Verfahren) den Vorteil, daß sie immer zu hohe, nie zu tiefe Energiewerte liefert.

---

[1]) E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **66**, 453, 1930.
[2]) Lloyd P. Smyth, Phys. Rev. **42**, 176, 1932.
[3]) V. Fock, ZS. f. Phys. **61**, 126, 1930.

Smyth macht darauf aufmerksam, daß in meiner früheren Arbeit der Polarisationseffekt der S-Terme überschätzt ist. Das ist, wenn auch in geringerem Maße, auch bei den P-Termen der Fall. Eine Revision der benutzten Formel ändert dies im richtigen Sinne. Übrigens hat die Berechnung der Polarisation den Charakter einer Abschätzung, da es leider nicht möglich ist, die Rechnungen im vollen Umfange exakt durchzuführen. (Weglassen von kleinen Gliedern, die im Sinne der Variationsrechnung die Angabe einer oberen Grenze des Termes bzw. einer unteren Grenze der Polarisation erlauben würden.) Um so wichtiger ist es, daß man nach der hier anzugebenden Methode den Beitrag der Abschirmung zur Rydbergkorrektion der Terme mit beliebiger Genauigkeit berechnen kann, wodurch die Rolle der Polarisation von vornherein gegeben ist. Die Berechnung dieser Abschirmung bildet den Hauptteil der vorliegenden Arbeit.

Die Lösung der Heliumgleichung ohne Polarisation. Setzt man beim Ritzschen Verfahren die Lösung als Produkt zweier Funktionen der Koordinaten der einzelnen Elektronen an, so bedeutet das eine Einschränkung der konkurrierenden Funktionen, die die Konvergenzgrenzen der Terme um einen gewissen Betrag erhöht. Dieser Betrag entspricht genau dem Polarisationseffekt, denn die Polarisation äußert sich in der Abhängigkeit der Eigenfunktion des einen Elektrons von der jeweiligen Lage des anderen Elektrons, die nur mit Hilfe der relativen Koordinaten, des Abstandes r_{12} oder des Winkels ϑ zwischen r_1 und r_2 berücksichtigt werden kann. Die Symmetrisierung bzw. Antisymmetrisierung der Eigenfunktion ändert dies Verhältnis nicht. Wir interessieren uns hier nur für die Lösungen mit einem angeregten Elektron und wollen die Eigenfunktion des inneren Elektrons ohne weiteres mit der Eigenfunktion des unangeregten Ions identifizieren. Das bedeutet zwar eine weitere Einschränkung, deren Wirkung aber, selbst mit der Polarisation verglichen, sehr gering ist und daher vernachlässigt werden kann. Prinzipiell steht nichts im Wege, sowohl die Eigenfunktion des inneren als die des äußeren Elektrons zu variieren, doch wollen wir die Rechnungen durch diesen sehr nutzlosen Prozeß nicht komplizieren.

In der Wellengleichung des Heliums wählen wir wie gewöhnlich als Grundeinheiten die atomaren Größen e, $2m_0$ und $h/2\pi$, wodurch die Gleichung sehr vereinfacht wird. Aus

$$\frac{a_H}{2} = \frac{1}{2m_0}\cdot\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2\frac{1}{e^2}, \qquad 4Rh = 2m_0\left(\frac{2\pi}{h}\right)^2 e^4$$

folgt dann die Längeneinheit $a_H/2$ und die Energieeinheit $4\,Rh$. Wollen wir trotzdem aus praktischen Gründen die Energie sogleich in Rh-Einheiten rechnen, brauchen wir nur E durch $E/4$ zu ersetzen. Mit $e=1$, $2m_0=1$, $\frac{h}{2\pi}=1$, $E\to\frac{E}{4}$ geht dann die gewöhnliche Heliumgleichung in

$$L[\Psi]=\left(\Delta_1+\Delta_2+\frac{E}{4}+\frac{2}{r_1}+\frac{2}{r_2}-\frac{1}{r_{12}}\right)\Psi=0 \tag{1}$$

über. Bei einer Näherungslösung Ψ ist der entsprechende Näherungswert der Energie durch

$$\int \Psi L[\Psi]\,d\tau_1 d\tau_2=0 \tag{2}$$

gegeben. Ist $\Psi=\psi\pm\bar{\psi}$, wobei $\bar{\psi}$ aus ψ durch Vertauschung der Koordinaten 1 und 2 hervorgeht, so ist (2) wegen der Symmetrie des Operators L mit

$$\int(\psi\pm\bar{\psi})\,L[\psi]\,d\tau_1 d\tau_2=0 \tag{3}$$

identisch. Wir betrachten nun die Gleichung

$$\left(\Delta_1+\Delta_2-\frac{4+\frac{1}{n^2}}{4}+\frac{2}{r_1}+\frac{\frac{m}{n}}{r_2}\right)\psi=0, \tag{4}$$

deren Lösungen wir in der Form

$$\psi_{ml}=N e^{-r_1}\cdot e^{-\frac{r_2}{2n}}\left(\frac{r_2}{n}\right)^l L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{r_2}{n}\right)P_l(\cos\vartheta_2) \tag{5}$$

sofort hinschreiben können. N ist ein Normierungsfaktor, und die von dem Äquatorwinkel φ_2 abhängigen Lösungen sind als uninteressant weggelassen. Bei gegebenen n und l, Hauptquantenzahl und Azimutalquantenzahl, und bei $m=n$ stellt (5), wie man sieht, die Lösungen nullter Näherung der Heliumgleichung dar.

Statt nun die höheren Näherungen einer beliebigen Lösung nach diesen Lösungen nullter Näherung zu entwickeln, wählen wir bei gegebener Haupt- und Azimutalquantenzahl eine Entwicklung nach den Funktionen (5) mit m als Laufzahl und mit festem n. Der praktische Vorteil dieses Verfahrens ist sofort ersichtlich, denn man hat es bei den später auszuführenden Integrationen immer mit derselben Exponentialfunktion zu tun. Aber auch prinzipiell ist das Verfahren bedeutungsvoll, denn erst die Funktionen (5) bilden in bezug auf r_2 ein vollständiges System, welches aus Gl. (4)

hervorgeht, indem m/n als Eigenwert mit Häufungsstelle im Unendlichen aufgefaßt werden darf. Mit $m = n$ und variablem n dagegen ist $-1/n^2$ Eigenwert mit Häufungsstelle im Endlichen, $-1/n^2 \to 0$. Der einzige Nachteil ist derjenige, daß man für jede Hauptquantenzahl n eine besondere Entwicklung braucht. Das ist aber unumgänglich, denn die Heranziehung eines unvollständigen Systems würde mit einer weiteren Einschränkung der konkurrierenden Funktionen gleichwertig sein und zu einer höheren oberen Grenze der Eigenwerte führen.

Wir setzen also in (3) ψ in der Form an:

$$\psi = \sum_m c_m \psi_{ml}, \tag{6}$$

wodurch die linke Seite in eine quadratische Form in den Entwicklungskoeffizienten c_m übergeht,

$$\left.\begin{aligned} \sum_{m,\,m'} \frac{1}{2\,n^3} (m\,m')\, c_m\, c_{m'} &= 0, \\ (m\,m') &= 2\,n^3 \int (\psi_{m'l} \pm \bar{\psi}_{m'l})\, L[\psi_{ml}]\, \mathrm{d}\tau_1\, \mathrm{d}\tau_2. \end{aligned}\right\} \tag{6a}$$

Die Aufsuchung der Extremumswerte von E führt dann in bekannter Weise zu einem System von linearen homogenen Gleichungen in c_m, deren Determinante wir gleich Null zu setzen haben. Wenn man mit $1/2\,n^3$ kürzt, so sind die Elemente der Determinante gerade die $(m\,m')$.

Setzen wir nun

$$E = -4 - \frac{1}{n^2} + \frac{2\varepsilon}{n^3}, \tag{7}$$

wobei wegen

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{(n+\delta)^2} &= \frac{1}{n^2} - \frac{2\varepsilon}{n^3}, \\ n + \delta = \frac{n}{\sqrt{1 - \frac{2\varepsilon}{n}}} &= n + \varepsilon + \frac{3}{2}\frac{\varepsilon^2}{n} + \frac{5}{2}\frac{\varepsilon^3}{n^2} + \cdots \end{aligned}\right\} \tag{7a}$$

ε näherungsweise mit der als positiv gerechneten Rydbergkorrektion δ übereinstimmt, so folgt aus (1), (4) und (7)

$$L[\psi_{ml}] = \left(\frac{\varepsilon}{2\,n^3} + \frac{2 - \frac{m}{n}}{r_2} - \frac{1}{r_{12}} \right) \psi_{ml} \tag{7b}$$

und weiter nach (6a), wenn wir die einzelnen $\psi_{m\,l}$ normiert voraussetzen

$$(m\,m') = \left[\varepsilon + \frac{n\,(n-m)}{m}\right]\delta_{m\,m'} - \frac{\varepsilon}{2}\sqrt{1-\frac{l\,(l+1)}{m\,m'}}\,\delta_{1\,|m-m'|} + A_{m\,m'}$$
$$\pm\left\{\left[\frac{2\,\varepsilon}{n^3}+4\left(1-\frac{1}{4\,n^2}\right)\right]\frac{\left(1-\frac{1}{2\,n}\right)^{m+m'-4}}{\left(1+\frac{1}{2\,n}\right)^{m+m'+4}}\left[2-\frac{m}{n}\right]\left[2-\frac{m'}{n}\right]\delta_{0\,l} - B_{m\,m'}\right\}, \quad (8)$$

$$A_{m\,m'} = 2\,n^3\int \psi_{m\,l}\,\psi_{m'\,l}\left(\frac{1}{r_2}-\frac{1}{r_{1\,2}}\right)\mathrm{d}\,\tau_1\,\mathrm{d}\,\tau_2$$
$$= \frac{1}{n^{2\,l}}\sqrt{\frac{\Pi\,(m+l)\;\Pi\,(m'+l)}{m\,\Pi\,(m-l-1)\;m'\,\Pi\,(m'-l-1)}}\cdot\frac{1}{2^{2\,l+3}\left(1+\frac{1}{2\,n}\right)^{m+m'}}$$
$$\sum_k \frac{\Pi\,(m-l-1)\;\Pi\,(m'-l-1)\left(\frac{1}{2\,n}\right)^{2\,k}\left[2\,l+4+2\,k-\frac{m+m'}{2\,n+1}\right]}{\Pi\,(m-l-1-k)\;\Pi\,(m'-l-1-k)\;\Pi\,(k)\;\Pi\,(2\,l+1+k)}, \quad (8\,a)$$

$$B_{m\,m'} = 2\,n^3\int \psi_{m\,l}\,\overline{\psi}_{m'\,l}\,\frac{1}{r_{1\,2}}\,\mathrm{d}\,\tau_1\,\mathrm{d}\,\tau_2$$
$$= \frac{1}{n^{2\,l}}\sqrt{\frac{\Pi\,(m+l)\;\Pi\,(m'+l)}{m\,\Pi\,(m-l-1)\;m'\,\Pi\,(m'-l-1)}}\cdot\frac{\Pi(2\,l+2)\left(1-\frac{1}{2\,n}\right)^{m+m'-(2\,l+2)}}{(2\,l+1)\,2^{2\,l+1}\left(1+\frac{1}{2\,n}\right)^{m+m'+3}}$$
$$\sum_p\sum_q \frac{\Pi\,(m-l-1)\;\Pi\,(m'-l-1)\left(\frac{1}{2\,n-1}\right)^{p}}{\Pi\,(m-l-1-q)\;\Pi\,(m'-l-1-p+q)\;\Pi\,(2\,l+1+q)\;\Pi\,(2\,l+1+p-q)}$$
$$\cdot\Big\{(2\,l+5)\binom{2\,l-2+p}{p}\binom{p}{q} - 2\,(2\,l+3)\binom{2\,l-2+p}{p-2}\Big[\binom{p}{q}$$
$$-4\binom{p-2}{q-1}\Big] + (2\,l+1)\binom{2\,l-2+p}{p-4}\Big[\binom{p}{q} - 8\binom{p-2}{q-1} + 16\binom{p-4}{q-2}\Big]\Big\}. \quad (8\,b)$$

Um diese Formeln zu beweisen, definieren wir die Funktionen $\psi_{m\,l}$ mit Hilfe einer erzeugenden Funktion

$$\varphi(s) = \sum_{m=l+1}^{\infty}\frac{\psi_{m\,l}}{N_{m\,l}}\,s^{m-l-1} = \frac{e^{-r_1}}{\sqrt{4\,\pi}}\cdot\frac{\left(\frac{r_2}{n}\right)^l e^{-\frac{r_2}{2\,n}-\frac{r_2}{n}\frac{s}{1-s}}}{(1-s)^{2\,l+2}}$$
$$\cdot\sqrt{\frac{2\,l+1}{4\,\pi}}\,P_l(\cos\vartheta_2). \quad (9)$$

Man rechnet leicht nach, daß

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial^2}{\partial \tau_2^2}+\frac{2}{\tau_2}\frac{\partial}{\partial \tau_2}-\frac{1}{4n^2}+\frac{1}{n\tau_2}\left(l+1+s\frac{\partial}{\partial s}\right)-\frac{l(l+1)}{\tau_2^2}\right)\varphi &= 0,\\ \left(\Delta_1+\Delta_2-1-\frac{1}{4n^2}+\frac{2}{\tau_1}+\frac{1}{n\tau_2}\left(l+1+s\frac{\partial}{\partial s}\right)\right)\varphi &= 0,\end{aligned}\right\} \tag{9a}$$

und daß somit die einzelnen Funktionen $\psi_{m\,l}$ die Gleichung (4) befriedigen. Um ein Integral

$$\int \psi_{m\,l}\,\psi_{m'\,l}\,f\,\mathrm{d}\tau_1\,\mathrm{d}\tau_2 \quad \text{oder} \quad \int \psi_{m\,l}\,\bar{\psi}_{m'\,l}\,f\,\mathrm{d}\tau_1\,\mathrm{d}\tau_2$$

über eine beliebige Funktion f zu bestimmen, berechnen wir die Integrale

$$\int \varphi(s)\,\varphi(t)\,f\,\mathrm{d}\tau_1\,\mathrm{d}\tau_2, \quad \int \varphi(s)\,\bar{\varphi}(t)\,f\,\mathrm{d}\tau_1\,\mathrm{d}\tau_2,$$

suchen den $(m-l-1)$-ten und $(m'-l-1)$-ten Entwicklungskoeffizienten nach s und t auf und multiplizieren ihn mit $N_{m\,l}\cdot N_{m'\,l}$. Nun ist

$$\int \varphi(s)\,\varphi(t)\,\mathrm{d}\tau_1\,\mathrm{d}\tau_2 = \frac{1}{4}\int_0^\infty \frac{e^{-\frac{\tau_2}{n}\frac{1-st}{(1-s)(1-t)}}}{(1-s)^{2l+2}(1-t)^{2l+2}}\left(\frac{\tau_2}{n}\right)^{2l}\tau_2^2\,\mathrm{d}\tau_2$$

$$= \frac{n^3}{4}\cdot\frac{\Pi(2l+2)(1-s)(1-t)}{(1-st)^{2l+3}} = \frac{n^3}{4}\sum_{k=0}^{\infty}\frac{\Pi(2l+2+k)}{\Pi(k)}s^k t^k(1-s)(1-t). \tag{10}$$

Wenn wir die $\psi_{m\,l}$ normiert voraussetzen, folgt dann erstens

$$N_{m\,l} = \sqrt{\frac{2}{n^3}\frac{\Pi(m-l-1)}{m\,\Pi(m+l)}}, \tag{10a}$$

und zweitens

$$\int \psi_{m\,l}\,\psi_{m'\,l}\,\mathrm{d}\tau_1\,\mathrm{d}\tau_2 = \delta_{m\,m'} - \frac{1}{2}\sqrt{1-\frac{l(l+1)}{m\,m'}}\cdot\delta_{1\,|m-m'|}. \tag{10b}$$

In ähnlicher Weise findet man

$$\left.\begin{aligned}\int \varphi(s)\,\varphi(t)\,\frac{1}{\tau_2}\,\mathrm{d}\tau_1\,\mathrm{d}\tau_2 &= \frac{n^2}{4}\frac{\Pi(2l+1)}{(1-st)^{2l+2}}\\ &= \frac{n^2}{4}\sum_{k=0}^{\infty}\frac{\Pi(2l+1+k)}{\Pi(k)}s^k t^k,\\ \int \psi_{m\,l}\,\psi_{m'\,l}\,\frac{1}{\tau_2}\,\mathrm{d}\tau_1\,\mathrm{d}\tau_2 &= \frac{1}{2\,m\,n}\delta_{m\,m'},\end{aligned}\right\} \tag{10c}$$

$$\left.\begin{aligned}
\int \varphi(s)\,\overline{\varphi}(t)\,\mathrm{d}\tau_1\,\mathrm{d}\tau_2 &= \frac{\Pi(2)(1-s)\;\Pi(2)(1-t)}{\left[1+\frac{1}{2n}-\left(1-\frac{1}{2n}\right)s\right]^3\left[1+\frac{1}{2n}-\left(1-\frac{1}{2n}\right)t\right]^3}\,\delta_{0l},\\
\int \varphi(s)\,\overline{\varphi}(t)\,\frac{1}{r_2}\,\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2 &= \frac{\Pi(2)(1-t)}{\left[1+\frac{1}{2n}-\left(1-\frac{1}{2n}\right)s\right]^2\left[1+\frac{1}{2n}-\left(1-\frac{1}{2n}\right)t\right]^3}\,\delta_{0l},\\
\int \psi_{ml}\,\overline{\psi}_{m'l}\,\mathrm{d}\tau_1\,\mathrm{d}\tau_2 &= \frac{2}{n^3}\,\frac{\left(1-\frac{1}{2n}\right)^{m+m'-4}}{\left(1+\frac{1}{2n}\right)^{m+m'+4}}\left[2-\frac{m}{n}\right]\left[2-\frac{m'}{n}\right]\delta_{0l},\\
\int \psi_{ml}\,\overline{\psi}_{m'l}\,\frac{1}{r_2}\,\mathrm{d}\tau_1\,\mathrm{d}\tau_2 &= \frac{2}{n^3}\,\frac{\left(1-\frac{1}{2n}\right)^{m+m'-4}}{\left(1+\frac{1}{2n}\right)^{m+m'+4}}\left[2-\frac{m'}{n}\right]\delta_{0l}.
\end{aligned}\right\}\tag{11}$$

Aus diesen Gleichungen folgen die ersten Teile der Gl. (8). $A_{mm'}$ und $B_{mm'}$ sind schwieriger zu berechnen. In der Entwicklung

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{l=0}^{\infty}\left\{\frac{r_1^l}{r_2^{l+1}},\ \frac{r_2^l}{r_1^{l+1}}\right\} P_l(\cos\vartheta), \quad r_1 \lesseqgtr r_2,$$

$$P_l(\cos\vartheta) = P_l(\cos\vartheta_1)\,P_l(\cos\vartheta_2) + \cdots,$$

braucht man bei $A_{mm'}$ nur das nullte Glied, bei $B_{mm'}$ nur das l-te Glied zu berücksichtigen. Mit den Abkürzungen

$$a = 1+\frac{1}{2n}-s, \quad b = 1+\frac{1}{2n}-t$$

findet man nach einiger Rechnung

$$\left.\begin{aligned}
&\int \varphi(s)\,\varphi(t)\left(\frac{1}{r_2}-\frac{1}{r_{12}}\right)\mathrm{d}\tau_1\,\mathrm{d}\tau_2\\
&= \frac{1}{2^{2l+5}\,n^{2l}}\left\{\frac{2\Pi(2l+1)}{\left[1+\frac{1}{2n}-s-t+\left(1-\frac{1}{2n}\right)st\right]^{2l+2}}\right.\\
&\qquad\left.+\frac{\Pi(2l+2)\,(1-s)\,(1-t)}{\left[1+\frac{1}{2n}-s-t+\left(1-\frac{1}{2n}\right)st\right]^{2l+3}}\right\}
\end{aligned}\right|$$

$$= \frac{\left(1+\frac{1}{2n}\right)^{2l+1}}{2^{2l+5}n^{2l}} \left\{ \frac{2\Pi(2l+1)\left(1+\frac{1}{2n}\right)}{\left[ab-\frac{1}{4n^2}st\right]^{2l+2}} + \frac{\Pi(2l+2)\left[ab-\frac{b}{2n}s-\frac{a}{2n}t+\frac{1}{4n^2}st\right]}{\left[ab-\frac{1}{4n^2}st\right]^{2l+3}} \right\} \quad (12)$$

$$= \frac{\left(1+\frac{1}{2n}\right)^{2l+1}}{2^{2l+5}n^{2l}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{1}{2n}\right)^{2k}\Pi(2l+1+k)\,s^k t^k}{\Pi(k)\,(ab)^{2l+2+k}} \left[2l+4+2k+\frac{1}{n}-\frac{2l+2+k}{2n}\left[\frac{s}{a}+\frac{t}{b}\right]\right]$$

$$= \sum_{m,m'} \frac{s^{m-l-1}\,t^{m'-l-1}}{2^{2l+5}n^{2l}\left(1+\frac{1}{2n}\right)^{m+m'+1}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\Pi(m+l)\,\Pi(m'+l)\left(\frac{1}{2n}\right)^{2k}\left[2l+4+2k-\frac{m+m'-2l-4-2k}{2n}\right]}{\Pi(m-l-1-k)\,\Pi(m'-l-1-k)\,\Pi(k)\,\Pi(2l+1+k)}.$$

Aus (12) folgt sehr leicht nach Multiplikation mit $2n^3 N_{ml} N_{m'l}$ die Behauptung (8a).

Das Integral $B_{mm'}$ kann man in verschiedener Weise behandeln, aber nur das folgende etwas umständliche Verfahren führt zu einer gut konvergierenden Doppelreihe, alle anderen dagegen zu mehrfachen Reihen, die auch schlechter konvergieren. Mit den neuen Abkürzungen

$$a = 1+\frac{1}{2n}-\left(1-\frac{1}{2n}\right)s, \quad b = 1+\frac{1}{2n}-\left(1-\frac{1}{2n}\right)t,$$

und durch sukzessive Anwendung der Identitäten

$$\frac{(1-s)(1-t)}{ab} = \left[\frac{1-s}{2a}+\frac{1-t}{2b}\right]^2-\left[\frac{1-s}{2a}-\frac{1-t}{2b}\right]^2,$$

$$\frac{1}{2}\left[\left(\frac{1-s}{a}\right)^2+\left(\frac{1-t}{b}\right)^2\right] = \left[\frac{1-s}{2a}+\frac{1-t}{2b}\right]^2+\left[\frac{1-s}{2a}-\frac{1-t}{2b}\right]^2,$$

$$\frac{1-s}{2a}+\frac{1-t}{2b} = \frac{1}{1+\frac{1}{2n}}\left[1-\frac{1}{2n}\left(\frac{s}{a}+\frac{t}{b}\right)\right],$$

$$\frac{1-s}{2a}-\frac{1-t}{2b} = \frac{1}{1+\frac{1}{2n}}\left[-\frac{1}{2n}\left(\frac{s}{a}-\frac{t}{b}\right)\right],$$

$$\left[\frac{s}{a}-\frac{t}{b}\right]^2 = \left[\frac{s}{a}+\frac{t}{b}\right]^2-4\frac{s}{a}\frac{t}{b}$$

findet man

$$\int \varphi(s)\,\bar{\varphi}(t)\,\frac{1}{r_{12}}\,\mathrm{d}\tau_1\,\mathrm{d}\tau_2 = \frac{1}{2l+1}\left\{\int_0^\infty r_2^{2l+2}\,\mathrm{d}r_2\int_{r_2}^\infty r_1\,\mathrm{d}r_1 + \int_0^\infty r_1^{2l+2}\,r_1\,\mathrm{d}r_1\int_{r_1}^\infty r_2\,\mathrm{d}r_2\right\}\frac{e^{-\frac{a\,r_2}{1-s}-\frac{b\,r_1}{1-t}}}{n^{2l}\,[(1-s)\,(1-t)]^{2l+2}}$$

$$= \frac{1}{(2l+1)\,n^{2l}\,[(1-s)\,(1-t)]^{2l+2}}\left\{\frac{\Pi(2l+3)\left[\frac{1-s}{a}+\frac{1-t}{b}\right]}{\left[\frac{a}{1-s}+\frac{b}{1-t}\right]^{2l+4}} + \frac{\Pi(2l+2)\left[\left(\frac{1-s}{a}\right)^2+\left(\frac{1-t}{b}\right)^2\right]}{\left[\frac{a}{1-s}+\frac{b}{1-t}\right]^{2l+3}}\right\}$$

$$= \frac{\Pi(2l+2)}{(2l+1)\,n^{2l}\,(a\,b)^{2l+2}\left[\frac{1-s}{a}+\frac{1-t}{b}\right]^{2l+3}}\left\{(2l+3)\left[\frac{(1-s)\,(1-t)}{a\quad b}\right]^2 + \frac{(1-s)\,(1-t)}{a\quad b}\left[\left(\frac{1-s}{a}\right)^2+\left(\frac{1-t}{b}\right)^2\right]\right\} \tag{13}$$

$$= \frac{\Pi(2l+2)\left(1+\frac{1}{2n}\right)^{2l-1}}{(2l+1)\,n^{2l}\,2^{2l+3}\,(a\,b)^{2l+2}}\left\{\frac{2l+5}{\left[1-\frac{1}{2n}\left(\frac{s}{a}+\frac{t}{b}\right)\right]^{2l-1}} - \frac{2\,(2l+3)\left[\frac{1}{2n}\left(\frac{s}{a}-\frac{t}{b}\right)\right]^2}{\left[1-\frac{1}{2n}\left(\frac{s}{a}+\frac{t}{b}\right)\right]^{2l+1}} + \frac{(2l+1)\left[\frac{1}{2n}\left(\frac{s}{a}-\frac{t}{b}\right)\right]^4}{\left[1-\frac{1}{2n}\left(\frac{s}{a}+\frac{t}{b}\right)\right]^{2l+3}}\right\}$$

$$= \frac{\Pi(2l+2)\left(1+\frac{1}{2n}\right)^{2l-1}}{(2l+1)\,n^{2l}\,2^{2l+3}\,(a\,b)^{2l+2}}\sum_p\sum_q\left(\frac{1}{2n}\right)^p\left(\frac{s}{a}\right)^q\left(\frac{t}{b}\right)^{p-q}$$

$$\left\{(2l+5)\binom{2l-1+p}{p}\binom{p}{q} - 2\,(2l+3)\binom{2l-1+p}{p-2}\left[\binom{p}{q} - 4\binom{p-2}{q-1}\right]\right.$$

$$\left. + (2l+1)\binom{2l-1+p}{p-4}\left[\binom{p}{q} - 8\binom{p-2}{q-1} + 16\binom{p-4}{q-2}\right]\right\}.$$

Greift man nun in der Entwicklung der Nenner $1/a^{2l+2+q}$ und $1/b^{2l+2+p-q}$ die Potenzen $m-l-1-q$ von s und $m'-l-1-p+q$ von t heraus, so folgt nach Multiplikation mit $2n^3 N_{ml} N_{m'l}$ die Formel (8b) fast ohne Rechnung.

Zur Vervollständigung der Betrachtungen berechnen wir noch die Matrixelemente (mm') der Gleichung (8) bei sehr großen n, $n \to \infty$, indem wir von Gleichungen wie

$$\lim_{n\to\infty}\left(1+\frac{1}{2n}\right)^{-(m+m')} = e^{-\frac{m+m'}{2n}},$$

$$\lim_{n\to\infty}\frac{\Pi(m-l-1)}{\Pi(m-l-1-k)}\cdot\frac{1}{n^k} = \left(\frac{m}{n}\right)^k$$

usw. Gebrauch machen und die Verkürzungen

$$x = \frac{m-n}{n}, \quad y = \frac{m'-n}{n},$$

einführen. Wir entwickeln nach x und y bis zu den quadratischen Potenzen. Es ergibt sich dann

$$(mm') = \left\{\left[\varepsilon + \frac{n(n-m)}{m}\right]\delta_{mm'} - \frac{\varepsilon}{2}\delta_{1\,|m-m'|} + A_{mm'}\right\}$$
$$\pm \{0{,}541\,33\, e^{-(x+y)}(1-x)(1-y)\,\delta_{0l} - B_{mm'}\}, \qquad (14)$$

$$A_{mm'} = \frac{e^{-1}e^{-\frac{x+y}{2}}(1+x)^l(1+y)^l}{2^{2l+3}}\sum_{k=0}^{\infty}\frac{\left(\frac{1}{2}\right)^{2k}}{\Pi(k)\,\Pi(2l+1+k)}\Big\{2l+3+2k$$
$$+\left[(2l+3+2k)\,k-\frac{1}{2}\right](x+y)+\left[(2l+3+2k)\frac{k(k-1)}{2}\right.$$
$$\left.-\frac{k}{2}\right](x^2+y^2)+[(2l+3+2k)\,k^2-k]\,xy\Big\}$$

$$= e^{-\frac{x+y}{2}}\begin{cases}[0{,}168\,42+0{,}006\,03\,(x+y) \\ \quad -0{,}001\,31\,(x^2+y^2)+0{,}029\,62\,xy], & \text{bei } l=0, \\ (1+x)(1+y)[0{,}010\,44-0{,}000\,12\,(x+y) \\ \quad -0{,}000\,03\,(x^2+y^2)+0{,}000\,82\,xy], & \text{bei } l=1, \\ (1+x)^2(1+y)^2[0{,}000\,18-0{,}000\,03\,(x+y)+\cdots\ ], & \text{bei } l=2, \end{cases} \qquad (14a)$$

$$B_{m\,m'} = \frac{\Pi(2l+2)e^{-2}}{(2l+1)\,2^{2l+1}} e^{-(x+y)}(1+x)^l(1+y)^l \sum_{p=0}^{\infty} \binom{4l+2+2p}{2l+1+p} \frac{\left(\frac{1}{2}\right)^p}{\Pi(4l+2+p)}$$

$$\cdot\Bigg\{\Bigg[(2l+5)\binom{2l-2+p}{p} + \frac{2(2l+3)\binom{2l-2+p}{p-2}}{4l+1+2p} + \frac{3(2l+1)\binom{2l-2+p}{p-4}}{(4l+1+2p)(4l-1+2p)}\Bigg]\Big[1+\frac{p}{2}(x+y)+\frac{p(p-1)}{4}\Big(\frac{x^2}{2}+xy+\frac{y^2}{2}\Big)\Big]$$

$$+\Bigg[\frac{(2l+5)\binom{2l-2+p}{p}\frac{p(p-1)}{4}}{4l+1+2p} + \frac{2(2l+3)\binom{2l-2+p}{p-2}\Big[\frac{3}{4}p(p-1)+(2l+1)(4l+2+2p)\Big]}{(4l+1+2p)(4l-1+2p)}$$

$$+\frac{(2l+1)\binom{2l-2+p}{p-4}\Big[\frac{15}{4}p(p-1)+6(2l+1)(4l+2+2p)\Big]}{(4l+1+2p)(4l-1+2p)(4l-3+2p)}\Bigg]\Big[-\frac{x^2}{2}+xy-\frac{y^2}{2}\Big]\Bigg\}$$

$$= e^{-(x+y)}\begin{cases} [0{,}38334 - 0{,}11681\,(x+y) \\ \quad -0{,}08724\,(x^2+y^2) + 0{,}15329\,xy], & \text{bei } l=0, \\ (1+x)\,(1+y)\,[0{,}03512 + 0{,}00583\,(x+y) \\ \quad -0{,}00007\,(x^2+y^2) + 0{,}00367\,xy], & \text{bei } l=1, \\ (1+x)^2(1+y)^2\,[0{,}00065 + 0{,}00018\,(x+y) + \cdots\ ], & \text{bei } l=2. \end{cases} \tag{14b}$$

Bei dem Matrixelement (nn), $m = m' = n$, kommen nur die ersten, konstanten Glieder in Frage. Das Nullsetzen von (nn) entspricht einer einfachen Störungsrechnung. Zur vorläufigen Orientierung vergleichen wir die so gefundenen Rydbergkorrektionen mit den experimentellen Werten.

Tabelle 1.

Terme	δ (theor.)	δ (exp.)
S	$-0{,}1684 \mp 0{,}1580$	$-0{,}2180 \pm 0{,}0780$
P	$-0{,}0104 \pm 0{,}0351$	$-0{,}0280 \pm 0{,}0399$
D	$-0{,}00018 \pm 0{,}00065$	$-0{,}00245 \pm 0{,}00030$

Wie man sieht, ist das Ergebnis für keinen der Terme befriedigend. Die S-Terme kommen ganz verkehrt heraus, ein Verhältnis, das durch die höheren Näherungen der soeben angegebenen Entwicklung der Eigenfunktionen berichtigt wird. Bei den P- und D-Termen ist der Austauscheffekt von der richtigen Größenordnung, die mittlere Abschirmung dagegen

zu klein, ein Zeichen dafür, daß die Polarisation schon eine relativ bedeutende Rolle spielt. Wir wollen daher sogleich die durch die Polarisation bedingten Korrektionen behandeln. Bezüglich der Formeln (14) und (14a, b) sei aber zunächst bemerkt, daß bei $l = 2$ die höheren Glieder überhaupt keine Rolle spielen. Bei $l = 1$ ermöglichen sie die Behandlung des Falles $n \to \infty$ in jeder beliebigen Näherung. Bei $l = 0$ werden die Störungsglieder zu groß und die Behandlung des Falles $n \to \infty$ unsicherer, weswegen man sich auf endliche Werte von n beschränken muß. Bei großen n, wie z. B. im behandelten Falle $n = 8$, bieten sie jedoch eine willkommene angenäherte Kontrolle der zum Teil recht komplizierten Matrixelemente $(m\,m')$ dar.

Der Polarisationseffekt. Nach anschaulichen klassischen Vorstellungen verläuft die Bewegung des äußeren angeregten Elektrons recht langsam verglichen mit der Bewegung des inneren Elektrons. Letzteres macht also schon viele Umläufe, ohne daß die Lage des äußeren Elektrons sich wesentlich ändert. Es ist daher klar, daß der Polarisationseffekt in erster Näherung als ein quadratischer Starkeffekt des Ions im Felde des (festgehaltenen) äußeren Elektrons betrachtet werden darf, der dann über die Lage des äußeren Elektrons zu mitteln ist.

Der quadratische Starkeffekt eines einfachen Ions mit der Kernladung Z ist bekanntlich durch

$$-\frac{h^6 F^2 n^4}{16\,(2\pi e)^6 m_0^3 Z^4}\,[17\,n^4 - 3\,(n_1 - n_2)^2 - 9\,m^2 + 19] \tag{15}$$

gegeben, wobei F die Feldstärke und n die Hauptquantenzahl bedeuten. Mit

$$n_1 = n_2 = m = 0,\ n = 1,\ F = \frac{e^2}{r_2^2},\ e = 1,\ \frac{h}{2\pi} = 1,\ m_0 = \frac{1}{2},\ Z = 2$$

erhalten wir in 4 Rh-Einheiten die Zusatzenergie des Heliumions im Grundzustande, wenn das äußere Elektron sich im sehr großen Abstande r_2 befindet,

$$-\frac{9}{8}\frac{1}{r_2^4}. \tag{15a}$$

Bei kleinerem r_2 ist diese auf

$$-\frac{9}{8}\frac{1}{r_2^4}\left[1 - e^{-2r_2}\left(1 + 2r_2 + \frac{(2r_2)^2}{2} + \frac{(2r_2)^3}{6} + \frac{(2r_2)^4}{24} + \frac{(2r_2)^5}{216}\right)\right] \tag{15b}$$

abzuändern und geht also gegen Null und nicht gegen $-\infty$, wenn $r_2 \to 0$. Die über die Lage des äußeren Elektrons gemittelte Polarisationsenergie können wir auch in der Form schreiben

$$\int \frac{1}{r_{12}} \varphi_1 \varphi_0 \, d\tau_1 \, d\tau_2, \tag{16}$$

wobei φ_0 die Eigenfunktion nullter Näherung und φ_1 die Störung erster Ordnung der Eigenfunktion ist,

$$\left.\begin{aligned} \varphi_1 &= -\frac{\frac{1}{2} r_1 + \frac{1}{4} r_1^2}{r_2^2} P_1(\cos\vartheta)\, \varphi_0, \quad \text{wenn } r_1 < r_2, \\ \varphi_1 &= 0, \qquad\qquad\qquad\qquad \text{wenn } r_1 > r_2. \end{aligned}\right\} \tag{16a}$$

Der Unterschied der jetzigen von der in einer früheren Arbeit (a. a. O.) gegebenen Berechnung der Polarisation liegt darin, daß dort bei $r_1 > r_2$ eine nicht berechtigte, von Null verschiedene Störungsfunktion φ_1 angenommen wurde. Das Nullsetzen von φ_1 bedeutet hier nicht, daß keine Störung vorhanden ist, sondern daß auf ihre Berücksichtigung verzichtet wird. Den Hauptteil der Störungsenergie hat man jedenfalls schon bei $r_1 < r_2$ eingefangen. (16) und (16a) können nun auch in der Form geschrieben werden

$$\left.\begin{aligned} &\int s \varphi_0^2 \, d\tau_1 \, d\tau_2, \\ s &= -\frac{r_1}{r_2^2} \frac{\frac{1}{2} r_1 + \frac{1}{4} r_1^2}{r_2^2} [P_1(\cos\vartheta)]^2, \quad r_1 < r_2, \\ s &= 0, \qquad\qquad\qquad\qquad r_1 > r_2, \end{aligned}\right\} \tag{16b}$$

wobei also s als eine zusätzliche gegenseitige Energie der beiden Elektronen zu deuten ist. ϑ ist wie früher der Winkel zwischen r_1 und r_2.

Die Formeln (16) und (16a, b) sind natürlich nicht exakt. Die einwandfreie Durchführung der Rechnung im Sinne der Variationsrechnung würde aber eine Unmenge von Gliedern höherer Ordnung hineinbringen, deren praktische Berechnung vollkommen hoffnungslos wäre. Unter diesen Effekten höherer Ordnung ist aber auch ein ganz bestimmter, nämlich ein sekundärer Austauscheffekt, der durch die Polarisation bedingt ist. Es scheint daher verlockend, auf die folgende Verallgemeinerung der Formel (16b) zu raten,

$$\int s \varphi_0 (\varphi_0 \pm \overline{\varphi}_0) \, d\tau_1 \, d\tau_2, \tag{16c}$$

bzw. für die Para- und Orthoterme. Indem wir zu der eingeführten Korrektionsgröße ε übergehen, erhalten wir also ihren durch die Polarisation bedingten Anteil in der Form

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_P \pm \bar{\varepsilon}_P &= 2n^3 \int s\,\psi_{nl}(\psi_{nl} \pm \bar{\psi}_{nl})\,\mathrm{d}\tau_1\,\mathrm{d}\tau_2, \quad s = 0, \quad \text{wenn} \quad r_1 > r_2, \\ s &= -\frac{\frac{1}{2}r_1^3 + \frac{1}{4}r_1^3}{r_2^4}\,[P_1(\cos\vartheta)]^2, \quad \text{wenn} \quad r_1 < r_2. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Sehr bemerkenswert ist dabei, daß das Austauschglied nur für $l = 0$ und $l = 2$, die S- und D-Terme, von Null verschieden ist. Ein Blick auf Tabelle 1 zeigt sofort, daß die Austauschenergie bei den P-Termen ungefähr richtig, bei den D-Termen dagegen übertrieben ist. Die zusätzliche Austauschenergie in (17) wird nun in entgegengesetzter Richtung wirken. Demselben Verhältnis begegnen wir bei den höheren Näherungen der S-Terme. Ein scheinbar abnormes Wechseln in der Austauschenergie der He-Terme, das man erst beim genaueren Studium entdeckt, scheint dadurch eine befriedigende Erklärung zu finden, wenn auch die aus Gl. (17) abgeleiteten numerischen Werte nicht in allen Einzelheiten genau stimmen.

Die Berechnung des Austauschgliedes $\bar{\varepsilon}_p$ in (17) ist so kompliziert, daß ich auf ihre formelmäßige Darstellung verzichten muß. Das erste Glied ε_p dagegen läßt sich auf die Form bringen

$$\varepsilon_P = -\tfrac{9}{8}[A - (B_0 + B_1 + B_2 + B_3 + B_4 + \tfrac{5}{9}B_5)], \tag{18}$$

$$\left.\begin{aligned} B_\lambda = \frac{\Pi(n+l)}{2^{2l-1}n^{2l+1}\Pi(n-l-1)\left(1+\frac{1}{2n}\right)^{2n+\lambda-3}} \sum_{k=0}^{n-l-1} \frac{\Pi(2l-2+\lambda+k)}{\Pi(\lambda)\,\Pi(k)}\left(\frac{1}{2n}\right)^{2k} \\ \left[\sum_\alpha \frac{\binom{\lambda-3}{\alpha}\left(-\frac{1}{2n}\right)^\alpha \Pi(n-l-1)}{\Pi(2l+1+k+\alpha)\,\Pi(n-l-1-k-\alpha)}\right]^2, \end{aligned}\right\} \tag{18a}$$

oder

$$B_\lambda = \frac{e^{-1}}{2^{2l-1}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\Pi(2l-2+\lambda+k)}{\Pi(\lambda)\,\Pi(k)}\left(\frac{1}{2}\right)^{2k}\left[\sum_\alpha \frac{\binom{\lambda-3}{\alpha}\left(-\frac{1}{2}\right)^\alpha}{\Pi(2l+1+k+\alpha)}\right]^2 \tag{18b}$$

bei unendlichem n,

$$A = \frac{6\,\Pi(2l-2)}{\Pi(2l+3)}\left[1 - \frac{l(l+1)}{3n^2}\right]. \tag{18c}$$

Bei $l = 0$ werden A, B_0 und B_1 unendlich, dagegen

$$\begin{aligned} A - B_0 - B_1 = 2 - \log(2n+1) + \left(1 + \frac{1}{2} + \cdots + \frac{1}{n-1}\right) - \frac{2}{3}\left(1 - \frac{1}{n}\right)\left(1 + \frac{1}{4n}\right) \\ + \frac{1}{n^3}\sum_{k=1}^{2n-2}\frac{1}{k}\left(-\frac{1}{2n+1}\right)^k \sum_{\alpha=0}^{k+1}\binom{n}{\alpha+1}\left[\binom{k}{\alpha}\binom{n}{k-\alpha+1} + \binom{k+1}{\alpha}\binom{n}{k-\alpha+2}\right], \end{aligned} \tag{18d}$$

oder

$$A - B_0 - B_1 = 2 - \log 2 + C - \frac{2}{3} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k}\left(-\frac{1}{2}\right)^k \frac{\Pi(2k+4)}{\Pi^2(k+2)\,\Pi(k+3)} \qquad (18e)$$

bei unendlichem n, wobei $C = 0{,}577\,22$ die Eulersche Konstante bedeutet.

Die F-Terme. Wir fangen die Diskussion schon mit den F-Termen an. Der Abschirmungseffekt ist weder in nullter noch in höheren Näherungen merkbar, und der Polarisationseffekt ist durch das Glied A der Gl. (18) allein gegeben, denn die B sind verschwindend klein. Wir finden

Tabelle 2.

$n =$	4	5	∞
$\delta = \varepsilon_P$	— 0,000 33	— 0,000 38	— 0,000 45

Die experimentellen Rydbergkorrektionen der F-Terme sind nicht entsprechend genau bekannt. Ihre Bestimmung beruht ja auf Wellenlängenmessungen bei 18000 und 12000 Å, denn die Seriengrenze $3D - nF$ liegt schon bei etwa 8000 Å. Die Rydbergkorrektionen der vier Terme $4^{1,3}F$ und $5^{1,3}F$ schwanken nach vorhandenen Angaben[1]) zwischen — 0,00005 und — 0,00100. Die Größenordnung stimmt also, und wahrscheinlich ist in diesem Falle die Theorie viel genauer als das Experiment.

Die D-Terme. Bei den D-Termen hat man, wie schon erwähnt, einen merklichen Abschirmungseffekt, der aber durch die nullte Näherung allein endgültig festgelegt ist. Man findet

$n =$	3	4	∞
$10^5\,\delta$	-9 ± 35	-13 ± 48	-18 ± 65

Die Berechnung des mittleren Polarisationseffektes liefert nun folgendes

$n =$	3	4	∞
$10^5\,A$	185	208	238
$10^5\,\Sigma B$ . . .	15	21	30
$10^5\,\varepsilon_P$	— 191	— 210	— 234

Wir finden also schließlich

Tabelle 3.

$n =$	3	4	∞
$10^5\,\delta$ (theor.) . .	-200 ± 35	-223 ± 48	-252 ± 65
$10^5\,\delta$ (exp.) . . .	-198 ± 20	-223 ± 27	-245 ± 30

[1]) Roth u. Scheel, Konstanten der Atomphysik. Berlin 1923.

Die Übereinstimmung ist in dem mittleren Quantendefekt glänzend, in dem Austauscheffekt aber nicht so gut. Der durch die Polarisation bedingte sekundäre Austauscheffekt liefert nun nach der angegebenen Berechnungsweise die Beiträge

$$\mp 0{,}00004, \quad \mp 0{,}00005, \quad \mp 0{,}00007,$$

so daß die Werte von $10^5\delta$ (theor.) der Tabelle 3 sich auf

$$-200 \pm 31, \quad -223 \pm 43, \quad -252 \pm 58,$$

abändern. Die letzte Verbesserung ist zwar zahlenmäßig nicht besonders überzeugend — sie müßte ungefähr viermal so groß sein —, doch scheint sie wenigstens qualitativ die richtige Deutung zu liefern. Auf jeden Fall ist die Übereinstimmung bei den einzelnen D-Termen außerordentlich gut, bei $n = 3$ und $n = 4$ beträgt die Differenz nur 1 bis 2 Einheiten in der vierten Dezimale der Rydbergkorrektion und weniger als 10% der ganz kleinen Rydbergkorrektion selbst. Wir dürfen daher wohl mit Recht behaupten, daß von den D-Termen an Theorie und Experiment befriedigend übereinstimmen.

Die P-Terme. Bei der Berechnung des Abschirmungseffektes der P-Terme muß man die höheren Glieder in der Entwicklung der Eigenfunktion berücksichtigen. Es sind die Fälle $n = 2$, $n = 3$ und $n = \infty$ behandelt. Merwürdigerweise ist die Konvergenz schon bei den tiefsten Termen, $n = 2$, recht langsam, und man muß bis etwa zu der siebenten Näherung gehen. Zur leichteren Orientierung geben wir die Determinantengleichungen der tiefsten Para- und Ortho-P-Terme bis zur vierten Näherung.

$2\,^1P$:

$m = 2$	3	4	5	
$\varepsilon - 0{,}02226,$	$-0{,}4082\,\varepsilon - 0{,}02202,$	$-0{,}01768,$	$-0{,}01232$	
—	$\varepsilon - 0{,}68852,$	$-0{,}4564\,\varepsilon - 0{,}01746,$	$-0{,}01206$	$= 0$
—	—	$\varepsilon - 1{,}01378,$	$-0{,}4774\,\varepsilon - 0{,}00918$	
—	—	—	$\varepsilon - 1{,}20156$	(19)

$2\,^3P$:

$m = 2$	3	4	5	
$\varepsilon + 0{,}03890,$	$-0{,}4082\,\varepsilon + 0{,}04290,$	$0{,}03952,$	$0{,}03364$	
—	$\varepsilon - 0{,}61800,$	$-0{,}4564\,\varepsilon + 0{,}04622,$	$0{,}04050$	$= 0$
—	—	$\varepsilon - 0{,}95474,$	$-0{,}4774\,\varepsilon + 0{,}04094$	
—	—	—	$\varepsilon - 1{,}16168$	(19a)

Bei den höheren Termen wird die Konvergenz noch schlechter, und bei unendlich großem n muß man unendlich viele Glieder berücksichtigen. Stellen wir uns die Determinante bei einem großen Wert von n vor und denken wir uns, daß von dem Hauptglied (nn) ausgehend immer größere

Unterdeterminanten ausgeschnitten und gleich Null gesetzt werden. Man sollte dann erwarten, daß die berechneten Näherungswerte von ε verhältnismäßig schnell gegen ihren Grenzwert konvergieren würden. Das ist aber nicht der Fall. Die Erweiterung der Determinante nach rechts drückt den Näherungswert von ε herab, die Erweiterung nach links drückt ihn herauf, und zwar in der Weise, daß die beiden Erweiterungen gemeinsam nur eine winzige Änderung des Eigenwertes bedingen. Daß man trotzdem den Fall $n \to \infty$ behandeln kann, beruht darauf, daß man ein angenähert richtiges Gesetz für die Entwicklungskoeffizienten c_m angeben kann. Die Glieder außerhalb der Diagonale sind nämlich verhältnismäßig klein, und man macht keinen großen Fehler, wenn man in erster Näherung sämtliche Glieder mit Ausnahme derjenigen der Diagonale und der n-ten Reihe und Kolonne gleich Null setzt. Es gehen daher die Bestimmungsgleichungen der Koeffizienten,

$$\sum_{m'} (mm')\, c_{m'} = 0, \tag{20}$$

über in

$$\left.\begin{aligned} (mm)\, c_m + (mn)\, c_n &= 0, \quad m \neq n, \\ \sum_{m'} (nm')\, c_{m'} &= 0, \quad m = n. \end{aligned}\right\} \tag{20a}$$

Mit $c_n = 1$ erhalten wir aus der ersten Gleichung (20a) die c_m und aus der zweiten eine Bestimmungsgleichung für den Eigenwert,

$$c_m = -\frac{(mn)}{(mm)}, \tag{20b}$$

$$(nn) = \sum_{m}{}' \frac{(nm)\,(mn)}{(mm)}. \tag{20c}$$

Man kann nun auch wegen der vernachlässigten Glieder korrigieren, indem man wieder auf die quadratische Form

$$\sum_{m} \sum_{m'} (mm')\, c_m c_{m'} = 0 \tag{20d}$$

übergeht, wodurch man statt (20c) die Gleichung

$$(nn) = \sum_{m}{}' \frac{(nm)\,(mn)}{(mm)} - \sum_{m}{}' \sum_{m'}{}' \frac{(nm)\,(mm')\,(m'n)}{(mm)\,(m'm')} \tag{20e}$$

erhält, und die Genauigkeit des Verfahrens wird sich darin äußern, daß der Übergang von (20c) in (20e) nur eine ganz kleine Änderung des Eigenwertes bedeutet. Nun steckt zwar ε auch in den Gliedern (mm). Wir machen aber wieder nur einen vernachlässigbaren Fehler, wenn wir nach (14) und (14a, b)

$$(mm) = \frac{n\,(n-m)}{m} \tag{20f}$$

setzen. Zur Erklärung der rechnerischen Methode genügt es weiter in (mn) das erste Glied zu nehmen,

$$(mn) = e^{-\frac{x}{2}}(1+x)\,0{,}01044 \mp e^{-x}(1+x)\,0{,}08512, \quad x = \frac{m-n}{n}. \tag{20g}$$

Dadurch geht die Summe (20c) in ein Integral über, und wir erhalten

$$\varepsilon = -0{,}01044 \pm 0{,}08512 - \int_{-1}^{\infty} \frac{(1+x)^3}{x}\left[0{,}01044\, e^{-\frac{x}{2}} \mp 0{,}08512\, e^{-x}\right]^2 \mathrm{d}x$$

$$= -0{,}01442 \pm 0{,}08830. \tag{20h}$$

Die volle Berücksichtigung der höheren Glieder in (14a, b), sowie auch der Gl. (20e), ändert die Zahlen der Gl. (20h) nur wenig.

In der Tabelle 4 zeigen wir den Gang der Rechnung.

Tabelle 4. Rydbergkorrektion der Para- und Ortho-P-Terme.

$10^4 \cdot \delta$	1. Näherung	2. Näherung	3. Näherung	7. Näherung	10. Näherung	∞ Näherung
$2\,^1P$	226	213	210	208	—	—
$3\,^1P$	241	247	231	223	—	—
$\infty\,^1P$	249	—	—	—	—	235
$2\,^3P$	−378	−434	−454	−483	−488	—
$3\,^3P$	−420	−401	−457	−510	−526	—
$\infty\,^3P$	−453	—	—	—	—	−544

In der Tabelle 5 werden die bei den höchsten Näherungen bestimmten Entwicklungskoeffizienten, die für eine spätere Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten von Bedeutung sind, gegeben.

Tabelle 5. Entwicklungskoeffizient $c_m \cdot (c_n = 1)$.

Term	c_2	c_3	c_4	c_5	c_6	c_7	c_8
$2\,^1P$	1,000	−0,044	−0,016	−0,010	—	—	—
$3\,^1P$	0,0205	1,000	−0,046	−0,017	−0,012	−0,008	−0,006
$2\,^3P$	1,000	0,102	0,049	0,034	0,026	0,019	—
$3\,^3P$	−0,040	1,000	0,094	0,043	0,032	0,027	0,022

Term	c_{n-3}	c_{n-2}	c_{n-1}	c_n	c_{n+1}	c_{n+2}	c_{n+3}
$\infty\,^1P$	0,008	0,012	0,025	1,000	0,025	0,012	0,008
$\infty\,^3P$	−0,015	−0,023	−0,046	1,000	−0,046	−0,023	−0,015

In der Tabelle 6 werden die theoretischen Rydbergkorrektionen mit den experimentellen verglichen und die Differenz angegeben, die durch die Polarisation zu erklären ist.

Tabelle 6. Rydbergkorrektion der P-Terme.

n	$\delta \cdot 10^4$ (Para)			$\delta \cdot 10^4$ (Ortho)		
	theor.	exp.	Differenz	theor.	exp.	Differenz
2	208	94	— 114	— 488	— 623	— 135
3	223	111	— 112	— 526	— 660	— 134
∞	235	119	— 116	— 544	— 680	— 136

Man bemerke, wie die Abhängigkeit der Terme von der Hauptquantenzahl besonders schön wiedergegeben wird, trotzdem mit wachsendem n die Rydbergkorrektion der Paraterme steigt, die der Orthoterme fällt. Die in den Kolonnen 3 und 6 angegebenen Differenzen wollen wir nun gewissermaßen als einen experimentell bestimmten Polarisationseffekt ansehen und mit dem nach den Gleichungen (18) berechneten vergleichen.

Der Polarisationseffekt kommt also bei den Paratermen ein wenig zu groß heraus, wodurch der Austauscheffekt ein wenig zu klein wird im Gegensatz zu den S-Termen und auch zu den D-Termen, wie wir schon gesehen haben. Bei den S- und D-Termen haben wir dies merkwürdige Verhältnis zu erklären versucht, bei den P-Termen dürfte die Differenz so klein sein, daß eine nähere Untersuchung ihres Ursprungs nicht erforderlich ist.

In Fig. 1 werden die Ergebnisse der Tabellen 4, 6 und 7 graphisch illustriert, wodurch die Bedeutung der höheren Näherungen der Ab-

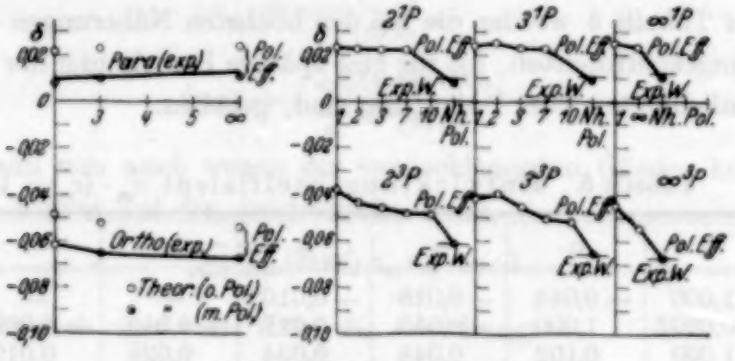


Fig. 1. Rydbergkorrektion der P-Terme.

schirmung und die der Polarisation sowie auch die Abhängigkeit der Terme von der Hauptquantenzahl deutlicher zutage treten.

Tabelle 7. Polarisationseffekt der P-Terme.

Term	$2\,^1P$	$3\,^1P$	$\infty\,^1P$	$2\,^3P$	$3\,^3P$	$\infty\,^3P$
$\delta_P \cdot 10^4$ (exp.) . . .	— 114	— 112	— 116	— 135	— 134	— 136
$\delta_P \cdot 10^4$ (theor.) . . .	— 142	— 137	— 132	— 125	— 126	— 132

Die S-Terme. Wir kommen nun zu dem schwierigsten, aber zugleich interessantesten Fall der S-Terme. Da jeder Term einer besonderen Behandlung bedarf, muß ich leider auf die tabellarische Wiedergabe der Determinantenelemente verzichten. Es sollen nur zur leichteren Orientierung bei $n = 1$ und $n = 2$ die ersten Teile der betreffenden Determinante hingeschrieben werden, Gl. (21) und (21 a, b). Unten sind die ε- und δ-Werte der sukzessiven Näherungen und die Entwicklungskoeffizienten der höchsten Näherungen angegeben.

$n = 1$. (Para).

$$\begin{vmatrix} 1{,}7023\,\varepsilon + 0{,}5803 & -0{,}5\,\varepsilon + 0{,}0014 & -0{,}0780\,\varepsilon + 0{,}0220 \\ — & \varepsilon - 0{,}4637 & -0{,}5\,\varepsilon + 0{,}0440 \\ — & — & 1{,}0087 - 0{,}6230 \end{vmatrix} = 0 \qquad (21)$$

$$\varepsilon = -0{,}3409, \quad -0{,}3648, \quad -0{,}3671, \ldots$$
$$\delta = -0{,}2289, \quad -0{,}2396, \quad -0{,}2406, \ldots$$
$$c_1 = 1, \quad c_2 = 0{,}240, \quad c_3 = 0{,}062.$$

$n = 2$. (Para).

$$\begin{vmatrix} 1{,}2621\,\varepsilon + 4{,}5818 & -0{,}3951\,\varepsilon + 0{,}9713 & 0{,}0315\,\varepsilon + 0{,}2687 & -0{,}0029 \\ — & 1{,}0419\,\varepsilon + 0{,}3687 & -0{,}4874\,\varepsilon + 0{,}1134 & -0{,}0195 \\ — & — & 1{,}0038\,\varepsilon - 0{,}6142 & -0{,}5\,\varepsilon + 0{,}0331 \\ — & — & — & \varepsilon - 0{,}9596 \end{vmatrix} = 0 \qquad (21\,a)$$

$$\varepsilon = -0{,}3539, \quad -0{,}1274, \quad -0{,}1421, \quad -0{,}1432, \quad -0{,}1435, \ldots$$
$$\delta = -0{,}2812, \quad -0{,}1164, \quad -0{,}1285, \quad -0{,}1295, \quad -0{,}1297, \ldots$$
$$c_1 = -0{,}243, \quad c_2 = 1, \quad c_3 = 0{,}163, \quad c_4 = 0{,}036, \quad c_5 = 0{,}019.$$

$n = 2$. (Ortho).

$$\begin{vmatrix} 0{,}7379\,\varepsilon - 0{,}0058 & -0{,}6049\,\varepsilon + 0{,}5361 & -0{,}0315\,\varepsilon + 0{,}0590 & 0{,}2487 \\ — & 0{,}9581\,\varepsilon - 0{,}0244 & -0{,}5126\,\varepsilon + 0{,}1580 & 0{,}1935 \\ — & — & 0{,}9962\,\varepsilon - 0{,}4957 & -0{,}5\,\varepsilon + 0{,}1498 \\ — & — & — & \varepsilon - 0{,}8847 \end{vmatrix} = 0 \qquad (21\,b)$$

$$\varepsilon = [0{,}0254], \quad [0{,}0259], \quad -0{,}3589, \quad -0{,}3910, \quad -0{,}3938, \quad -0{,}3939, \ldots$$
$$\delta = [0{,}0079], \quad [0{,}0079], \quad -0{,}2843, \quad -0{,}3043, \quad -0{,}3059, \quad -0{,}3060, \ldots$$
$$c_1 = -0{,}805, \quad c_2 = 1, \quad c_3 = 0{,}384, \quad c_4 = 0{,}104, \quad c_5 = 0{,}023.$$

Die Ergebnisse der ganzen Rechnung werden in den Tabellen 8, 9 (Rydbergkorr.) und 10 (Entwicklungskoeff.) gegeben und in Fig. 2 und 3 graphisch dargestellt. Bei den Paratermen ist die Reihenfolge der Hineinziehung der „Nebenfunktionen"

$$\psi_n, \ \psi_{n-1}, \ \psi_{n-2}, \ldots, \ \psi_1, \ \psi_{n+1}, \ldots,$$

bei den Orthotermen wird auch die Reihenfolge

$$\psi_{n-1}, \ \psi_n, \ \psi_{n-2}, \ldots, \ \psi_1, \ \psi_{n+1}, \ldots^{1})$$

[1]) Bei den Orthotermen hat man ja den $(n-1)$-ten Eigenwert aufzusuchen.

benutzt, denn dadurch wird gewissermaßen eine „kontinuierlichere" Änderung des Näherungswertes von ε in den sukzessiven Näherungen erreicht, wie z. B. aus Fig. 2 bei $8\,^3S$ deutlich hervorgeht. Übrigens stellt erst die n-te Näherung, und zwar bei den Paratermen die n-te, bei den

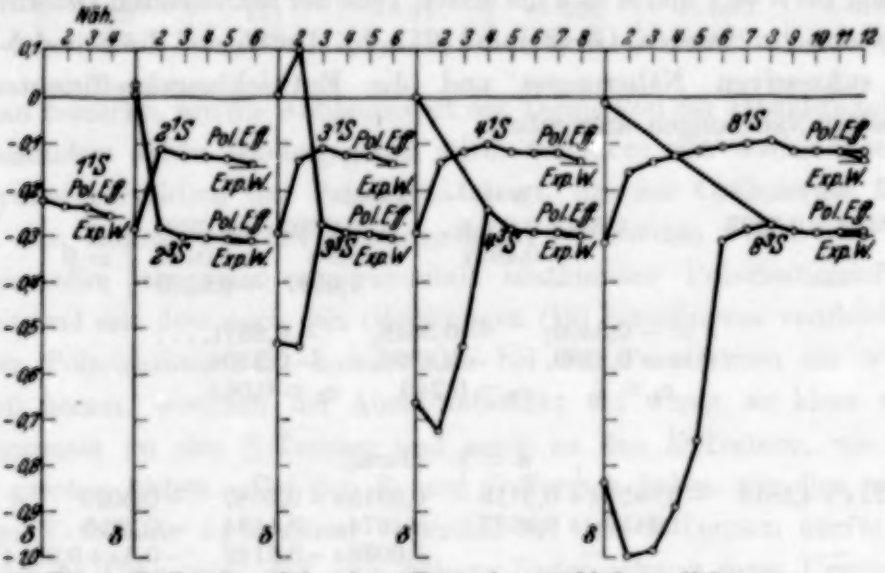


Fig. 2. Rydbergkorrektion der S-Terme in verschiedenen Näherungen.

Orthotermen die $(n-1)$-te Wurzel ε der Determinantengleichung einen rationellen, und zwar zu hohen Näherungswert dar. Die richtige Einstellung der Para- und Orthoterme relativ zueinander geht von der n-ten Näherung ab aus der Fig. 2 recht schön hervor.

Hinsichtlich der Entwicklungskoeffizienten erblicken wir in Fig. 3 eine erstaunliche Regelmäßigkeit. Praktisch könnten die Koeffizienten

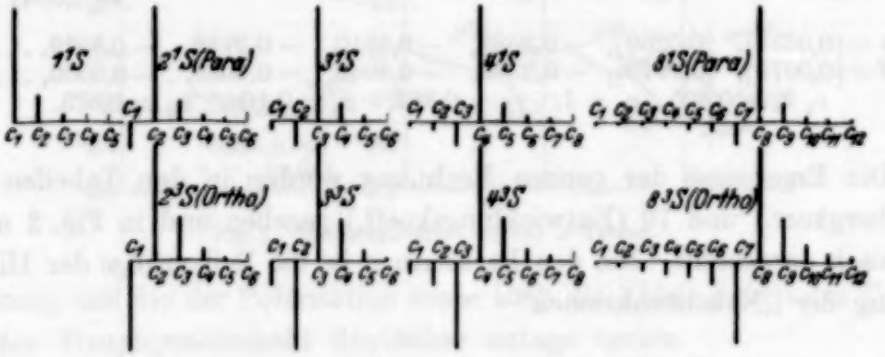


Fig. 3. Entwicklungskoeffizienten der S-Eigenfunktionen.

bei $n = 1, 2, 3, 4$ aus denjenigen bei $n = 8$ durch Verschiebung der Figur nach links und entsprechendes Wegschneiden der linken Teile abgeleitet werden. Die Entwicklungskoeffizienten sollen bei späterer Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten benutzt werden.

Tabelle 8. Rydbergkorrektion der Para-S-Terme.

$\delta \cdot 10^4$	1. Näherung	2. Näherung	3. Näherung	4. Näherung	5. Näherung	6. Näherung
$1\,^1S$	— 2289	— 2396	— 2406	—	—	—
$2\,^1S$	— 2812	— 1164	— 1285	— 1295	— 1297	—
$3\,^1S$	— 2939	— 1347	— 1094	— 1238	— 1252	—
$4\,^1S$	— 2977	— 1417	— 1173	— 1027	— 1181	— 1199
	— 1208	—	—	—	—	—
$8\,^1S$	— 3098	— 1581	— 1393	— 1249	— 1139	— 1054
	— 993	— 956	— 1123	— 1156	— 1171	— 1180
	7. Näherung	8. Näherung	9. Näherung	10. Näherung	11. Näherung	12. Näherung

Tabelle 9. Rydbergkorrektion der Ortho-S-Terme.

$\delta \cdot 10^4$	1. Näherung	2. Näherung	3. Näherung	4. Näherung	5. Näherung	6. Näherung
$2\,^3S$	[259 / 79]	— 2843	— 3043	— 3059	— 3060	—
$3\,^3S$	[75 / — 5357]	[1092 / — 5408]	— 2534	— 2911	— 2962	—
$4\,^3S$	[— 26 / — 6606]	[573 / — 7241]	[6814 / — 5439]	— 2447	— 2870	— 2936
	— 2949					
$8\,^3S$	[— 85 / — 8303]	[— 46 / — 10024]	[111 / — 9874]	[590 / — 8934]	— 7471	— 3056
	— 2847	— 2776	— 2890	— 2906	— 2911	— 2914
	7. Näherung	8. Näherung	9. Näherung	10. Näherung	11. Näherung	12. Näherung

Tabelle 10. Entwicklungskoeffizient $c_m \cdot (c_n = 1)$.

Term	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	c_6
$1\,^1S$	1,000	0,240	0,062	—	—	—
$2\,^1S$	— 0,243	1,000	0,163	0,036	0,019	—
$3\,^1S$	— 0,074	— 0,227	1,000	0,160	0,039	—
$4\,^1S$	— 0,041	— 0,079	— 0,218	1,000	0,160	0,045
	0,027	—	—	—	—	—
$8\,^1S$	— 0,010	— 0,019	— 0,028	— 0,037	— 0,050	— 0,069
	— 0,203	1,000	0,158	0,050	0,030	0,019
$2\,^3S$	— 0,805	1,000	0,384	0,104	0,023	—
$3\,^3S$	— 0,217	— 0,792	1,000	0,369	0,102	—
$4\,^3S$	— 0,125	— 0,229	— 0,759	1,000	0,369	0,115
	0,040	—	—	—	—	—
$8\,^3S$	— 0,030	— 0,057	— 0,083	— 0,112	— 0,150	— 0,189
	— 0,696	1,000	0,379	0,147	0,074	0,043
	c_7	c_8	c_9	c_{10}	c_{11}	c_{12}

In der Tabelle 11 werden die theoretisch berechneten Rydbergkorrektionen der S-Terme mit den experimentell gefundenen verglichen. Die Differenz wollen wir, wie bei den P-Termen als Polarisation deuten.

Tabelle 11. Rydbergkorrektion der S-Terme (Abschirmung).

n	$\delta \cdot 10^4$ (Para)			$\delta \cdot 10^4$ (Ortho)		
	theor.	exp.	Differenz	theor.	exp.	Differenz
1	— 2406	— 2561	— 155	—	—	—
2	— 1297	— 1493	— 196	— 3060	— 3108	— 48
3	— 1252	— 1434	— 182	— 2962	— 3021	— 59
4	— 1208	— 1417	— 209	— 2949	— 2995	— 46
8	— 1180	— 1400	— 220	— 2914	— 2971	— 57

In Fig. 4 werden die Ergebnisse graphisch dargestellt und man sieht, wie schön die Abhängigkeit der Rydbergkorrektion von der Hauptquantenzahl wiedergegeben wird. Im Gegensatz zu den P-Termen nimmt nun die Rydbergkorrektion mit wachsendem n ab.

Die Polarisation ändert sich, wie man sieht, nur wenig mit der Hauptquantenzahl, wenigstens wenn man von dem speziellen Fall $1\,^1S \to 2\,^1S$ absieht. Da nun die tiefsten Terme $1\,^1S$ und $2\,^3S$ früher sehr genau berechnet sind, so können bei diesen Termen die Polarisationsbeiträge — 0,0155 und — 0,0048 als theoretisch abgeleitet betrachtet werden. Da weiter, auch aus theoretischen Gründen, der Beitrag der Polarisation zur Rydbergkorrektion in erster Näherung von der Hauptquantenzahl unabhängig sein muß — ganz wie die gesamte Rydbergkorrektion selbst —, so wären eigentlich die S-Terme durch die Ergebnisse der Tabelle 11 theoretisch befriedigend erklärt.

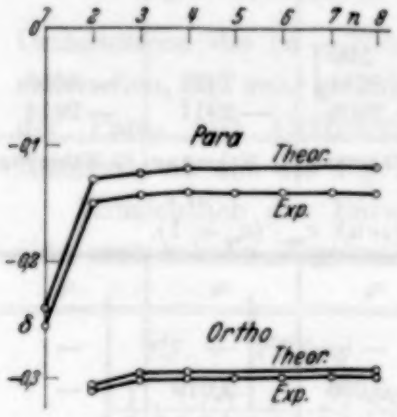


Fig. 4.
Rydbergkorrektion der S-Terme bei verschiedenen Hauptquantenzahlen.

Wir wollen aber trotzdem die Berechnung der Polarisation nach den in den Gleichungen (16), (17) und (18) angegebenen Richtlinien durchführen, nicht um besonders genaue Zahlenwerte zu erhalten, sondern hauptsächlich weil dadurch der charakteristische Unterschied zwischen Para- und Orthotermen eine rationelle Begründung findet.

In der Tabelle 12 werden die Größen A und B der Gl. (18) gegeben und in die mittlere Polarisationsgröße zusammengezogen, die also daraus als eine kleine Differenz recht großer Zahlen hervorgeht. Das große Gewicht

der Zusatzglieder B bzw. der Zusatzglieder in Gl. (15b) bedeutet natürlich, daß ε_P theoretisch nicht als besonders genau betrachtet werden kann. Die praktische Berechnung ist dagegen in den angegebenen Dezimalen exakt durchgeführt. In der letzten Spalte wird dann die zweite Größe $\bar{\varepsilon}_P$ hinzugefügt, die den „Austausch der Polarisation" [vgl. Gl. (17)] vertritt. $\varepsilon_P + \bar{\varepsilon}_P$ und $\varepsilon_P - \bar{\varepsilon}_P$ stellen also die Polarisation der Para- und Orthoterme beziehungsweise dar.

Tabelle 12.

n	$A - B_0 - B_1$	B_2	B_3	B_4	B_5	ε_P	$\bar{\varepsilon}_P$
1	0,90139	0,66667	0,14815	0,04938	0,01975	—0,02950	—0,02374
2	0,87056	0,65600	0,14080	0,04437	0,01802	—0,02180	—0,01859
4	0,86366	0,65347	0,13914	0,04331	0,01573	—0,02138	—0,01698
∞	0,86148	0,65266	0,13861	0,04297	0,01553	—0,02094	—0,01602

$\varepsilon_P + \bar{\varepsilon}_P$ und $\varepsilon_P - \bar{\varepsilon}_P$ sind nun keineswegs mit der Polarisationsgröße δ_P der Rydbergkorrektion identisch. Wir müssen zunächst deswegen korrigieren, daß die Norm der Eigenfunktion bei den ersten S-Termen nicht genau gleich 1 ist, d. h. wir müssen durch die Norm dividieren. Zweitens müssen wir eine ähnliche Rechnung wie in Gl. (7a) beim Übergang von ε zu δ anstellen, die aber nun ein wenig anders ausfällt, weil wegen der Abschirmung von vornherein eine beträchtliche Rydbergkorrektion vorhanden ist. In der Tabelle 13 werden die Resultate gegeben, in der ersten und vierten Spalte die „experimentelle" Polarisation nach Tabelle 11, in der zweiten und fünften die theoretische Polarisation „ohne Austausch", theor. I, in der dritten und sechsten die theoretische Polarisation „mit Austausch", theor. II.

Tabelle 13. Polarisationseffekt der S-Terme.

$\delta_P \cdot 10^4$	Para			Ortho		
n	exp.	theor. I.	theor. II.	exp.	theor. I.	theor. II.
1	— 155	— 126	— 133	—	—	—
2	— 196	— 176	— 309	— 48	— 131	— 20
3	— 182	— 189	— 332	— 59	— 157	— 29
4	— 209	— 194	— 344	— 46	— 169	— 35
8	— 220	— 200	— 351	— 57	— 187	— 44

Wie man sieht, geben die Spalten theor. II (also mit Austausch) die Verhältnisse qualitativ am besten wieder, wenn auch die Übereinstimmung bei den Paratermen quantitativ nicht gut ist.

Zusammenfassend dürfen wir wohl sagen, daß durch die hier gegebenen Rechnungen das gesamte Heliumspektrum hinsichtlich der Termwerte in allen Einzelheiten richtig wiedergegeben wird. Die ganze Rechnung mag beim ersten Anblick recht schwerfällig und kompliziert erscheinen, doch müssen wir uns darüber klar sein, daß, wenn die Reichweite einer bestimmten Methode durch ein einzelnes Beispiel klar geworden ist, ihre weitere Anwendung sich immer viel einfacher gestaltet. Die Behandlung der mit Helium analog gebauten Ionen macht selbstverständlich keine Schwierigkeit, aber auch die höheren Atome wie Li, Be usw. können möglicherweise in bezug auf den Abschirmungseffekt des äußeren Elektrons ohne allzu große Rechnungen nach denselben Richtlinien behandelt werden. Auch angenäherte Abschätzungen des Polarisationseffektes sind wohl möglich. Versuche in dieser Richtung sollen angestellt werden.

Die nächste Aufgabe wird sein, mit Hilfe der gefundenen Eigenfunktionen die Übergangswahrscheinlichkeiten im Heliumatom zu berechnen.

Bergen, April 1933.

Über die Fluoreszenz von Schwefeldioxyd.

Von **W. Lotmar** in Göttingen [1]).

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Mai 1933.)

Im kurzwelligen Absorptionsgebiet des SO_2 erhält man mit der Zn-Linie 2100 Å eine kräftige Resonanzfluoreszenz. Sie zeigt im Gegensatz zu der mit anderen, langwelligeren Linien angeregten ein Spektrum, das sich relativ einfach in ein Termschema mit drei Grundfrequenzen einordnen läßt. Diese Einordnung ist aber wegen zahlreicher zufälliger Koinzidenzen von Schwingungsniveaus zum Teil nicht eindeutig. Versuche über Auslöschung und Überführung der Fluoreszenz durch Fremdgase machen es wahrscheinlich, daß der erwähnte Unterschied in den Spektren damit zusammenhängt, daß die Lebensdauer bei der Zinkanregung wegen der Nähe der Prädissoziationsgrenze schon wesentlich verkürzt ist, so daß eine Überführung des ursprünglich angeregten Zustandes in benachbarte durch Stöße nicht auftritt.

Während man in der Kenntnis und Deutung der Spektren zweiatomiger Gase schon recht weit gekommen ist, gilt dies bis jetzt noch nicht für drei- und mehratomige Moleküle. Es hängt das damit zusammen, daß schon beim dreiatomigen Molekül drei voneinander unabhängige Kernschwingungen möglich sind; deren Zahl wächst dann sehr rasch mit der Zahl der Atome im Molekül. Dadurch werden natürlich im allgemeinen die Spektren sehr viel komplizierter.

Als wirkungsvolles Mittel zur Vereinfachung komplizierter Spektren bietet sich nun die Untersuchung der Resonanzfluoreszenz dar. Man kann hoffen, durch monochromatische Fluoreszenzanregung ein Bild der Schwingungsmöglichkeiten des Moleküls im Elektronengrundzustand zu erhalten. Die Fluoreszenz liefert im Gegensatz zu den Ultrarot- und Ramanspektren nicht nur die Grundschwingungen, sondern auch die höheren Glieder der Schwingungsserien, außerdem aber eine viel bequemere Festlegung der Grundfrequenzen, deren richtiger Zuordnung besonders im Ultraroten oft experimentelle Schwierigkeiten entgegenstehen.

Als Typus eines mehratomigen Moleküls wird man sich zunächst ein möglichst einfaches wählen, d. h. ein dreiatomiges Gas. Die Bedingungen für das Auftreten von Fluoreszenz sind am günstigsten, wenn das Gas

[1]) Göttinger Dissertation.

chemisch stabil ist und kräftig absorbiert[1]). Das Absorptionsspektrum sollte möglichst einfach und diskret sein, da kontinuierliche Absorption auf sofortigen Zerfall beim Absorptionsprozeß deutet. Aus diesen Gründen scheiden z. B. Stoffe wie O_3, ClO_2, H_2S und andere zunächst aus. In Betracht kommen H_2O, CO_2, SO_2, NO_2 und CS_2. Die beiden ersten von diesen absorbieren erst im Vakuumultraviolett und wurden wegen der hierzu nötigen umfangreicheren Apparatur nicht untersucht. Über die Versuche an SO_2, NO_2 und CS_2 soll im folgenden berichtet werden.

Apparatur. Als Lichtquelle diente ein kräftiger Funken (10000 Volt Wechselspannung, 4 „Minos"-Flaschen zu je 3800 cm) zwischen auswechselbaren Metallelektroden. Da auch Materialien wie Zink und Cadmium zur Verwendung kamen, die an der Luft rasch abbrennen und deren Oxyde giftig sind, war die Funkenstrecke folgendermaßen konstruiert (Fig. 1):

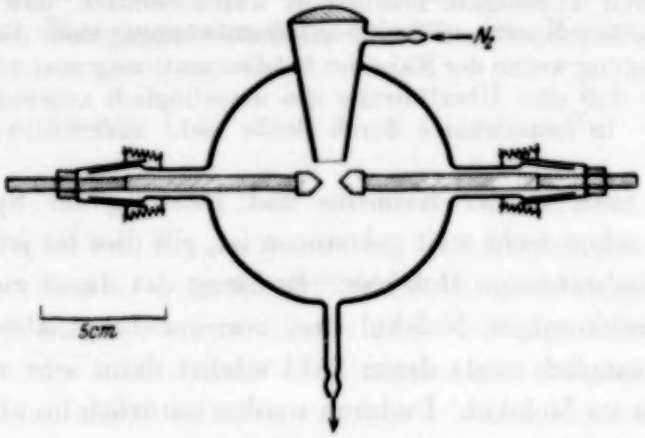


Fig. 1. Die Funkenstrecke.

An einen Hartglaskolben von 10 cm Durchmesser sind zwei Schliffe an gegenüberliegenden Stellen angesetzt, auf welchen die Elektrodenhalter mit Gegenschliffen aus Messing aufsitzen. Die Halter bestehen zur besseren Wärmeableitung bei niedrig schmelzenden Elektroden aus dicken Kupferstäben und sind mit Gewinde durch die Messingschliffe geführt. Diese werden durch kleine Spiralstahlfedern festgehalten; sie müssen nach dem Betrieb sofort abgenommen werden, da das Glas sonst beim Abkühlen zerdrückt wird. In den Kolben ist vorn ein trichterförmiges Stück eingesetzt,

[1]) Eine auf Grund ähnlicher Überlegungen ausgeführte Fluoreszenzuntersuchung an Formaldehyd von G. Herzberg u. K. Franz (ZS. f. Phys. **76**, 720, 1932) erschien während des Ganges der vorliegenden Arbeit. Außerdem ist Verfasser den Herren S. Gradstein und G. Herzberg zu Dank verpflichtet für Einsichtnahme in das Manuskript einer Arbeit, die sich eingehender mit demselben Thema befaßt.

auf das die Linse, die den Funken abbildet, aufgekittet ist. Durch einen Ansatz hinter der Linse wird Stickstoff in langsamem Strom aus einer Bombe eingeleitet. Durch einen zweiten Ansatz tritt er wieder aus und wird in den Abzugsschacht geführt. Der Stickstoff hat die Aufgabe, 1. den Abbrand der Elektroden herabzusetzen, 2. die Linse von Zerstäubungsprodukten frei zu halten, 3. eine gewisse Kühlung der Elektroden zu bewirken. Schließlich kann er auch dazu dienen, beim Arbeiten im Vakuumultraviolett die Sauerstoffabsorption zu verhindern, wovon aber bei der vorliegenden Untersuchung kein Gebrauch gemacht wurde. Diese Ausführungsform der Funkenstrecke bewährte sich bestens im Betrieb.

Das Fluoreszenzgefäß war, da die Absorptionen der untersuchten Gase im Ultraviolett liegen, ein kleines Quarzrohr mit aufgeschmolzenem Planfenster und Woodscher Lichtfalle, welche in ein Quarz-Glas-Übergangsstück mündete. Daran konnte ein U-Rohr angesetzt werden, in welches ein wenig von der Substanz eingefüllt wurde. Zur Vermeidung von Reabsorption wurde der Funken durch das Planfenster derart in das Gefäß abgebildet, daß der Fluoreszenzkegel dicht an der Seitenwand verlief. Eine Quarzlinse bildete die direkt hinter dem Fenster liegende Stelle des Kegels auf den Spektrographenspalt ab.

Der Spektrograph besaß ein 60°-Quarzprisma und zwei gute Quarz-Flußspatachromaten vom Öffnungsverhältnis 1 : 10. Er konnte auch mit zwei Prismen verwendet werden. Die Dispersion mit einem Prisma betrug bei 2500 Å 34 Å/mm, mit zwei Prismen war sie doppelt so groß. Als Aufnahmematerial dienten „Agfaplatten für Sternaufnahmen" und „Herzog-Sonja EW", welche beide sehr gute Ultraviolettempfindlichkeit haben. Zur Sensibilisierung unterhalb 2300 Å wurde *Fluoren* nach der Vorschrift von Allen und Franklin[1]) verwendet, das dem gewöhnlich benutzten Öl überlegen ist. Als Vergleichsspektren dienten verschiedene Funken, welche in der Regel auf dieselbe Platte aufgenommen wurden.

Es wurden zunächst Vorversuche gemacht, um die Fluoreszenzfähigkeit der drei Gase festzustellen, indem ein schmales Lichtbündel in das Gefäß geworfen und der Fluoreszenzkegel mit einer Kamera mit Quarz-Flußspatachromat photographiert wurde.

Versuche an SO_2. SO_2 hat in dem in Betracht kommenden Bereich zwei Absorptionsgebiete, ein erstes schwächeres von 3490 bis 2400 Å und ein zweites kräftiges von 2300 bis unterhalb 1700 Å. Das erste ist von Henri

[1]) A. J. Allen u. R. G. Franklin, Journ. Opt. Soc. **22**, 469, 1932.

und Mitarbeitern[1]) aufgenommen worden. Watson und Parker[2]) haben eine Einordnung gegeben, die schon verschiedentlich angezweifelt wurde und auch nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit sicher nicht vollkommen richtig sein kann. Das zweite Gebiet hat Wieland[3]) näher untersucht.

Ein wenig SO_2 wurde einer kleinen Bombe von Kahlbaum entnommen und in einem U-Rohr kondensiert. Das U-Rohr wurde einerseits an das Fluoreszenzgefäß, andererseits an die Pumpenleitung angesetzt, Gefäß und U-Rohr unter Ausfrieren des SO_2 gründlich ausgepumpt und abgeschmolzen. Der SO_2-Druck wurde durch Temperaturbäder geregelt. Meistens wurde bei einem Druck von 7 mm (entsprechend einer Temperatur von -80^0 C) gearbeitet.

Während in dem kurzwelligen Gebiet eine ganze Reihe verschiedener Funken und Bogen kräftige Fluoreszenz hervorrief, konnte in dem ersten Gebiet bei verschiedenen Lichtquellen und Drucken mit den verwendeten Hilfsmitteln keine Fluoreszenz nachgewiesen werden[4]). Bei hohen Drucken stört überdies die durch die Belichtung hervorgerufene Schwefelabscheidung, die einen Tyndallkegel ergibt. Die in dem zweiten Gebiet erregte Fluoreszenz wurde näher untersucht, worüber weiter unten berichtet wird.

Versuche an NO_2. NO_2 hat zwei Absorptionsgebiete. Das erste erstreckt sich vom Sichtbaren bis 2550 und ist sehr schwach und kompliziert. In diesem Gebiet ist Fluoreszenz bekannt. Sie ist aber äußerst schwach und daher für genauere Spektraluntersuchung schlecht geeignet. Das zweite Absorptionsgebiet beginnt bei 2580 Å mit vier scharfen Banden, auf welche eine Prädissoziationsstelle folgt[5]). Aussicht auf Fluoreszenz besteht also nur in diesen vier Banden.

Die Versuche ergaben, daß im Bereich von 0,04 bis 5 mm NO_2-Druck mit Eisenfunken, der in dem fraglichen Gebiet eine große Zahl starker

[1]) V. Henri, Leipziger Vorträge 1931.

[2]) W. W. Watson u. A. E. Parker, Phys. Rev. **37**, 1484, 1931. Dort auch weitere Literaturangaben.

[3]) K. Wieland, Nature **130**, 847, 1932. Ich bin Herrn Dr. Wieland sehr zu Dank verpflichtet dafür, daß er mir seine Aufnahmen und eine Liste der Absorptionskanten in liebenswürdigster Weise vor der Publikation zur Verfügung stellte, was die Orientierung bei den Fluoreszenzuntersuchungen sehr erleichterte. Auch Herr Prof. H. D. Smyth war so freundlich, mir Ergebnisse einer Untersuchung seines Schülers Chow mitzuteilen.

[4]) J. Franck, H. Sponer u. E. Teller [ZS. f. phys. Chem. (B) **18**, 88, 1932] benutzten dieses Resultat bei der Deutung der anomalen Druckverbreiterung dieses Absorptionsgebietes (vgl. G. Kornfeld u. E. Weegmann, ZS. f. Elektrochem. **36**, 789, 1930).

[5]) V. Henri, l. c.

Linien hat, keine Fluoreszenz erhalten werden konnte[1]). Dieses Ergebnis ist leicht zu deuten: man wird entweder anzunehmen haben, daß schon in der langwelligsten dieser vier Banden Prädissoziation einsetzt, was durch Verschwinden der Fluoreszenz viel empfindlicher nachzuweisen ist als durch Verbreiterung der Absorptionslinien[2]), oder aber man wird eine sehr leichte Überführung in den dissoziierten Zustand durch Stoß zweiter Art annehmen, was leicht möglich ist, da der Energieinhalt wesentlich größer als die Dissoziationsarbeit ist. (Selbstauslöschung wie bei Jod.) Außerdem aber kann auch bei Erhaltung des Elektronensystems eine Überführung in einen dissoziierten Zustand eintreten, da praktisch jeder Stoß genügend Energie übertragen kann, um die Prädissoziationsgrenze zu erreichen. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten konnte nicht getroffen werden, da bei sehr niederen Drucken, wo der Stoßeinfluß wegfällt, die Absorption zu schwach wird.

Versuche an CS_2. Auch das CS_2 hat zwei Absorptionsgebiete, ein erstes schwaches zwischen 3980 und 2770 Å[3]) und ein zweites starkes von 2380 bis jenseits 2000 Å[4]). Bei 2068 Å setzt *scharf* Prädissoziation ein[5]), so daß man bei größeren Wellenlängen Fluoreszenz erwarten könnte. Bei Einstrahlung mit verschiedenen Funkenlinien, die von dem CS_2 gut absorbiert wurden, konnte auch hier in beiden Gebieten keine Fluoreszenz festgestellt werden. Es trat jedoch bei höheren Drucken immer ein starker Tyndallkegel durch Schwefelabscheidung auf.

Spektrum der SO_2*-Fluoreszenz.* Die beim SO_2 festgestellte kräftige Fluoreszenz wurde nun mit dem Spektrographen näher untersucht. Zur Anregung dienten die Funken von Zn, Cu, Cd, Pb, Ni, Cr und Fe. Von diesen erzeugte der Zn-Funken das einfachste und schärfste Spektrum (im folgenden kurz „Zn-Fluoreszenz" genannt). Fig. 2a zeigt das gesamte Fluoreszenzspektrum. Es erstreckt sich von 2100 Å bis ins Sichtbare. In der Tat ist auch die Fluoreszenz als violetter Kegel gut zu sehen. Fig. 2b

[1]) Da die große Empfindlichkeit der NO_2-Fluoreszenz gegen Fremdgase aus dem ersten Gebiet bekannt ist, muß sorgfältig auf die Abwesenheit von NO geachtet werden. Dies wurde dadurch erreicht, daß NO_2 einen Tag lang unter Atmosphärendruck in dem vorher gut gereinigten Gefäß stehen gelassen wurde. Dann wurde ausgefroren, Sauerstoff zugelassen, ausgepumpt und abgeschmolzen; nötigenfalls wurde dieser Prozeß wiederholt. Der Niederschlag beim Ausfrieren war dann rein weiß.

[2]) Siehe z. B. den zusammenfassenden Bericht von G. Herzberg, Erg. d. exakt. Naturwiss. **10**, 207, 1931.

[3]) E. D. Wilson, Astrophys. Journ. **69**, 34, 1929.

[4]) V. Henri, l. c.

[5]) Nach freundlicher brieflicher Mitteilung von Dr. Lochte-Holtgreven.

zeigt den langwelligen Teil mit größerer Dispersion und engem Spalt aufgenommen. Die breiten starken Banden von 2a lösen sich dann in mehrere feinere auf, und zwischen ihnen erscheinen noch eine Menge feiner Linien. Die Belichtungszeiten betrugen bei 7 mm SO_2-Druck $^1/_2$ bis 1 Stunde. Das Spektrum ist zwischen 0,5 und 20 mm ganz unabhängig vom Druck. Das gilt auch für die mit anderen Funken angeregten Spektren.

Die Anregung erfolgt durch die Zn-Linie 2100 Å ($\nu = 47\,600\ \mathrm{cm}^{-1}$), was durch Filterversuche festgestellt wurde; außerdem ist sie von den vier

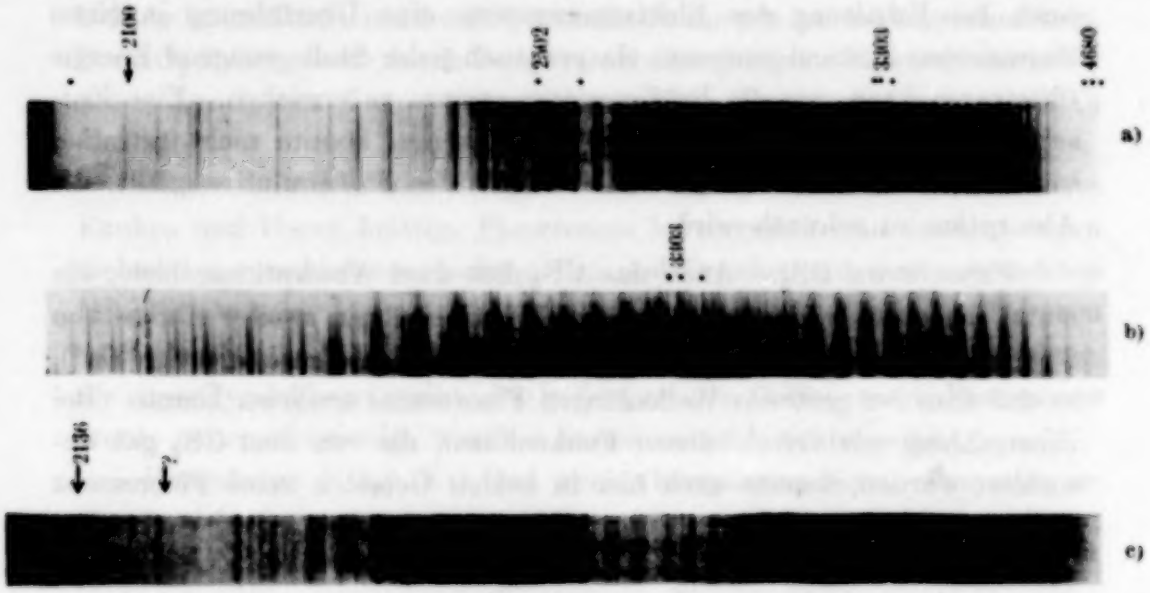


Fig. 2. Fluoreszenz in SO_2.
a) mit Zn-Funken, kleine Dispersion (Pl. 9),
b) mit Zn-Funken, große Dispersion (Pl. 13),
c) mit Cu-Funken, kleine Dispersion.
Die Streulinien sind durch Punkte bezeichnet, die anregenden Linien durch einen Pfeil. Vergrößerung 2,5 mal.

starken überhaupt in Betracht kommenden Linien die einzige, die in Fluoreszenz erscheint.

Die hier auftretenden „Linien" sind natürlich in Wirklichkeit Bündel von Rotationslinien; denn die anregende breite Zn-Linie fällt nach Ausweis der Wielandschen Absorptionsaufnahmen dicht auf einen Bandenkopf und bedeckt also sicher eine ganze Anzahl Rotationslinien. Da nun für den asymmetrischen Kreisel wie SO_2 (gewinkeltes Modell!) viel weniger Auswahlregeln für Rotationsübergänge gelten als beim zweiatomigen Molekül, so hat man es wohl als einen günstigen Zufall anzusehen, wenn die entstehenden Bündel von Rotationslinien so schmal bleiben wie hier. Daß dies nicht selbstverständlich ist, zeigen die mit anderen Funken angeregten Spektren. Fig. 2c gibt z. B. die Fluoreszenz mit Cu-Funken wieder, mit

derselben Dispersion wie 2a aufgenommen. Diese Spektren sind alle mehr oder weniger verwaschen, verglichen mit der Zn-Fluoreszenz. Hierfür kommen allerdings auch noch andere Gründe in Betracht, die weiter unten erörtert werden sollen.

Bei der Zn-Fluoreszenz schien eine Analyse aussichtsreich. Es wurden daher die in Fig. 2a und 2b wiedergegebenen Platten unter dem Komparator ausgemessen (Einstellung auf die Bandenmitten). Tabelle 1 gibt die ν-Werte in cm^{-1}. Sie stammen bis $\nu = 40000\,cm^{-1}$ von Platte 9 (kleine Dispersion, Fig. 2a), von $\nu = 40000\,cm^{-1}$ abwärts ist Platte 13 benutzt (große Dispersion, Fig. 2b). Als Vergleichsspektren dienten verschiedene Funken, deren Wellenlängen aus Eder-Valenta, Atlas typischer Spektren, entnommen wurden. Die Meßgenauigkeit beträgt etwa $\pm 15\,cm^{-1}$, bei breiten Linien entsprechend weniger. Scharfe Linien haben eine Breite von etwa $25\,cm^{-1}$. Die Intensitätsangaben der zweiten Spalte beruhen bei Platte 9 auf einer Registrierphotometerkurve, bei Platte 13 auf Schätzung, da sich zeigte, daß das Auge nach einiger Übung fast dasselbe leistete. Die Einheiten sind willkürlich. Diese Angaben sollten nur zur Orientierung bei der Einordnung dienen. Als Maß der Intensität sind auf dem Photogramm einfach die Höhen der Linien vom kontinuierlichen Untergrund (s. unten) genommen; dadurch werden breite Linien benachteiligt, wenn die Breite reell ist und nicht auf zufälligem Zusammenfallen zweier scharfer beruht. Auf jeden Fall sind aber die Angaben *nur innerhalb einer Platte* und besonders bei Platte 9 *nur auf kürzere Strecken vergleichbar*; denn einmal tritt bei 2300 Å eine Diskontinuität wegen der Sensibilisierung auf, und zweitens kann immer noch eine gewisse Reabsorption des Fluoreszenzlichtes vorhanden sein. Der langwellige Teil schließlich ist von einem starken Kontinuum unterlagert, wie besonders die Photometerkurve zeigt; ob dasselbe reell ist oder nur durch Verschmierung von Rotationslinien zustande kommt, ließ sich nicht sicher entscheiden. Doch spricht die größere Klarheit von Platte 13 eher für die letztere Möglichkeit. Dieses Kontinuum ist in Fig. 2a nur deshalb nicht so deutlich, weil die starke Schwärzung aus reproduktionstechnischen Gründen beim Vergrößern abgedeckt werden mußte.

Bei Anregung *eines* ganz bestimmten wohldefinierten oberen Zustandes kann man erwarten, in der Fluoreszenz eine Linienmannigfaltigkeit von der Form $n_1\nu_1 + n_2\nu_2 + n_3\nu_3$ (von der anregenden Linie aus gezählt) zu finden, wenn ν_1, ν_2, ν_3 die Kernfrequenzen des Moleküls, n_1, n_2, n_3 die Schwingungsquantenzahlen bedeuten und Glieder höherer Ordnung (Anharmonizität und Kopplung) zunächst vernachlässigt werden. In der

Tabelle 1. Zn-Fluoreszenz.

ν	J	ν	J	ν	J
47 600	2,2	40 805	2,4	35 315	4
080	2,4	700	1	225	0,5
46 560	2,4	620	2,2	170	0,5
450	3,5	520	1,6	070	0,5
400	2,2	425	3 br	010	3
230	2,2	295	5	34 930	2
040	1,2	110	1,6	880	1
45 925	2,4	025	1,4	835	0,5
710	1	39 815	2	755	2
525	1,2	710	1,5	680	1,5
410	1,2	645	1,5	590	2
250	0,8	555	1	525	2
095	4	435	0,5	450	2
020	?	320	1,5	400	3
44 890	2,2	155	0,5	325	0,5
790	1	050	2	200	0,5
665	0,6	38 825	1	120	2 br
575	1	560	4	040	1
490	1,2	445	2 d	33 980	2
375	2	220	0,5	915	3
270	1,2	120	1	855	1
165	4	37 960	1,5	805	1,5
43 970	1,2	885	1	725	0,5
865	1,4	780	3	635	2
750	3,2	625	5	555	2
640	6	515	0,5	525	2
540	1	385	2	430	3
350	1,4 br	285	3	370	1,5
245	2,2	195	1	325	1,5
135	3,6	125	2	230	1
060	5 br	020	5 br	155	1
005	3,6	36 985	1,5	085	1,5
42 840	1,8	905	1	015	1,5
740	1,6	750	2	32 960	3 br
630	2,6	700	2	890	3 br
520	2	640	1	760	2
415	1	530	5	690	1,5
335	2,2	420	2	540	1
200	2,2	385	2	515	2
125	1	310	2	410	2,5
41 845	2,4	215	1	375	1,5
720	5	130	1 br	255	0,5
615	1	035	1,5	170	1,5
520	0,8	35 955	2	050	2
400	2,4	895	2	31 945	2
305	1	815	1,5	865	2
215	2,5	—	—	705	1 br
120	3	565	1	655	1
030	2	490	2	605	1
40 920	3,8	370	1,5	555	1

Zeichenerklärung zu Tabelle 1 bis 8: br = breit, s br = sehr breit, br n v = breit nach Violett, br n r = breit nach Rot, d = doppelt.

ν	J	ν	J	ν	J
31 490	1,5	28 410	1	25 670	3
410	1	—	—	—	—
225	0,5	105	2	440	1
135	1	030	2	365	1
075	1	27 960	0,5	300	3
000	2	890	1	220	3
30 935	1	800	0,5	145	1
845	1	715	1	24 995	1
745	2 br	640	1,5	920	1
665	1	570	2 d	850	2
535	2 br n v	495	1	775	2 br
395	0,5	440	1	710	2
320	0,5	—	—	—	—
200	2	150	2	400	2
100	1 d	075	2	320	2 d
010	1,5	26 980	1	240	2
29 820	2	865	1	045	1
745	2,5	755	1	23 960	0,5
655	1,5	680	2	890	1,5
530	1,5	630	1	825	2
460	1	545	1,5	680	1
400	0,5	465	0,5	610	1
345	2	420	1	530	0,5
255	1	300	1 br	460	1
170	2	215	3	405	1,5 br
070	1	125	1	335	1,5 br
28 985	2	055	1	160	1 br
880	1	005	1	22 970	1
695	1	25 940	1	920	2
595	1	885	1	525	1,5
545	3	815	1	455	1,5
470	1	755	4		

Tat läßt sich nun der kurzwellige Teil des Spektrums bis etwa $\nu = 40000\ \mathrm{cm}^{-1}$ fast vollständig in ein Schema dieser Art einordnen. Tabelle 2 gibt die gefundenen Serien und Fig. 3 das zugehörige Termschema, in welches aber nur solche Serien eingetragen sind, die einigermaßen gesichert scheinen und deren Grundglied auf einfache Weise an die anregende Linie angeschlossen werden kann. Spalte 1 von Tabelle 2 gibt *ausgeglichene* ν-Werte, Spalte 2 die gemessenen. Der Ausgleich wurde in der Weise vorgenommen, daß die Linien innerhalb der vorgegebenen Meßgenauigkeit so verschoben wurden, daß ihre Differenzen (Spalte 5) in Stufen von $5\ \mathrm{cm}^{-1}$ einen monotonen Gang aufwiesen. Spalte 3 gibt die Intensitäten, Spalte 4 enthält Angaben darüber, mit welchen Gliedern anderer Serien zufällige Koinzidenzen innerhalb der Meßgenauigkeit stattfinden, und zwar ist die Bezeichnungsweise der Serienglieder derart durchgeführt, daß das Grundglied jeder Serie den Index Null, das erste Eins usw. erhält. In Fig. 3 ist eine Serie in dieser

Tabelle 2. Serien in der Zn-Fluoreszenz.

	ν_a	ν_g	J	Koinz.	$\Delta\nu$
	1. $\nu_1 = 1370$				
α)	47 600	—	2,2	—	
	46 230	—	2,2	—	1370
	44 880	90	1,8	b_3, E_1	1350
	43 540	—	1	d_3, G_1	1340
	42 215	00	2,2	—	1325
	40 910	20	3,8	—	1305
	39 630	45	1,5	—	1280
β)	47 080	—	2,4	—	
	45 720	10	1	—	1360
	44 375	—	1,9	b_4, F_1	1345
	43 045	60	5 br	—	1330
	41 730	20	5	D_4	1315
	(40 420)	25	3 br	E_5	1300
γ)	46 450	—	3,5	—	
	45 095	—	4	—	1355
	43 750	—	2,8	E_3	1345
	42 415	—	0,7	G_3	1335
	2. $\nu_2 = 1150$				
A)	47 600	—	2,2	—	
	46 450	—	3,5	—	1150
	(45 300)	250	0,8 br	c_2	1150
	44 150	65	3,6	c_4	1150
	43 000	05	3,5	d_4	1150
	41 850	45	2,4	b_2	1150
	40 700	—	0,7	f_2	
B)	47 080	—	2,4	—	
	45 930	25	2,4	—	1150
	44 785	90	1	—	1145
	43 645	40	1,5	c_5	1140
	42 515	20	2	—	1130
	41 400	—	2,4	—	1115
	(40 290)	95	1,5	h_2	1110
C)	46 560	—	2,4	—	
	45 410	—	1,2	—	1150
	44 270	—	1,2	—	1140
	43 135	—	1	c_6	1135
D)	46 230	—	2,2	—	
	45 095	—	4	—	1135
	43 965	70	1,1	(a_7)	1130
	42 840	—	1	b_7	1125
	41 720	—	1	β_4	1120
E)	46 040	—	1,2	—	
	44 890	—	2	α_3	1150
	43 755	50	3	γ_2	1135
	42 630	—	1,6	c_7	1125
	(41 520)	—	0,8	—	1110
	(40 425)	—	0,6 br	β_5	1095
F)	45 525	—	1,2	—	
	44 375	—	1,2	β_2	1150
	43 245	—	2,2	—	1130
	42 125	—	0,7	c_8	1120
G)	44 670	65	0,6	—	1130
	43 540	—	1	—	1120
	42 420	15	0,7	γ_3	1115
	41 305	—	1	—	
H)	39 555	—	1	—	
	38 415	45	2 d	—	1140
	37 280	85	3	—	1135
	36 145	30	0,8 br	i_4	1135
	(35 010)	—	3	—	1135
	(33 855)	—	1	—	1155
I)	38 125	20	1	—	
	37 000	20	1,5	k_1	1125
	35 875	95	2	—	1125
	34 755	—	2	—	1120
	33 635	—	2	—	1120
	32 520	15	2	—	1115
	31 410	—	1	—	1110
	3. $\nu_3 = 520$				
a)	47 600	—	2,2	—	
	47 080	—	2,4	—	520
	46 560	—	2,4	—	520
	46 040	—	1,2	—	520
	45 525	—	1,2	—	515
	45 010	20	?	—	515
	(44 490)	—	1,2	—	520
	(43 970)	—	0,5	D_2	520
b)	46 450	—	3,5	—	
	45 930	25	2,4	—	520
	45 410	—	1,2	—	520
	44 890	—	2,2	α_3	520
	44 375	—	2	β_2	515
	43 860	65	1,4	—	515
	43 350	—	1,4 br	—	510
	42 840	—	1,7	D_3	510
	42 335	—	2,2	—	505
	(41 845)	—	1,4	A_5	490
c)	46 230	—	2,2	—	
	45 710	—	1	—	520
	(45 190)	250	0,8 br	(A_2)	520
	44 670	65	0,6	—	520
	44 155	65	3,6	A_3	515
	43 645	40	6	B_3	510
	43 135	—	3,6	C_3	510
	42 630	—	2	E_3	505
	42 125	—	0,7	F_3	505
	41 620	15	1	—	505
	41 115	20	3	—	505
	40 610	20	2,2	—	505
	40 110	—	1,6	—	500

	ν_a	ν_g	J	Koinz.	$\Delta\nu$		ν_a	ν_g	J	Koinz.	$\Delta\nu$
d)	45 095	—	4	—		l)	35 370	—	1,5	—	
	44 575	—	1	—	520		34 880	—	1	—	490
	—	—	—	—	1035		34 395	400	3	—	485
	43 540	—	1	a_3			33 915	—	3	—	480
	43 020	05	1	A_4	520		33 435	30	3	—	480
	(42 520)	—	2	—	500		32 960	—	3 br	—	475
e)	43 755	50	3,2	—							
	43 245	—	2,2	—	510	m)	29 345	—	2	—	
	42 740	—	1,6	—	505		28 880	—	1	—	465
							28 415	10	1	—	465
f)	41 720	—	5	—			27 955	60	0,5	—	460
	41 210	15	2,5	—	510		27 495	—	1	—	460
	40 700	—	0,7	A_6	510		—	—	—	—	1370 =
							—	—	—	—	3 · 457
g)	41 520	—	0,8	—			26 125	—	1	—	
	41 020	30	2	—	500		25 670	—	3	—	455
	40 520	—	1,6	—	500		25 220	—	3	—	450
	40 025	—	1,4	—	495		24 775	—	2 br	—	445
	(39 540)	55	1	—	485		24 330	20	2 d	—	445
							23 890	—	1,5	—	440
h)	41 305	—	1	—			23 460	—	1	—	430
	40 805	—	2,4	—	500						
	40 305	295	5	B_6	500						
	39 810	15	3	—	495	n)	25 145	—	1	—	
	39 315	20	1,5	—	495		24 700	10	2	—	445
	38 825	—	1	—	490		24 260	40	2	—	440
							23 825	—	2	—	435
i)	38 120	—	1	—			23 395	405	1,5 br	—	430
	37 625	—	5	—	495		22 970	—	1	—	425
	37 130	25	2	—	495		22 545	25	1,5	—	425
	36 635	40	1	—	495						
	36 140	30	0,5 br	H_3	495	o)	27 150	—	2	—	
k)	37 515	—	0,5	—			26 680	—	2	—	470
	37 020	—	5 br	I_1	495		26 215	—	3	—	465
	36 530	—	5	—	490		25 755	—	4	—	460
	36 040	35	1,5	—	490		25 300	—	3	—	455
	35 555	65	1	—	485		24 850	—	2	—	450
	35 070	—	0,5	—	485		24 400	—	2	—	450
	(34 590)	—	2	—	480		23 960	—	0,5	—	440
	(34 120)	—	2 br	—	470		23 530	—	0,5	—	430

Weise bezeichnet. Neben den zufälligen Koinzidenzen gibt es natürlich noch eine Menge systematischer, die nur infolge der hier gewählten Art der Darstellung auftreten (z. B. ist $D_1 \equiv \gamma_1$). Die Intensitäten in Spalte 3 sind bei solchen Linien, die zufällige Koinzidenzen zeigen, ausgeglichen, und zwar in der Weise, daß die Angaben von Tabelle 1 als proportional zum *Logarithmus* der Intensität aufgefaßt und daher nicht diese Zahlen, sondern die zugehörigen Intensitäten selbst in zwei Summanden aufgeteilt wurden. Das bedeutet praktisch, daß die Intensität einer starken Linie durch Abzug einer schwachen nicht geändert wird.

Die Zahl der zufälligen Koinzidenzen ist recht groß. Die Erwartung, daß durch das Ausgleichen der ν-Werte vielleicht in manchen Fällen eine Entscheidung über die Zugehörigkeit zu einer Serie getroffen werden konnte, bestätigte sich nämlich nicht. Die Einordnung ist daher nicht überall eindeutig[1]).

Hinsichtlich der Intensitätsverteilung in den Serien ist die Schwäche des Gliedes A_2 auffallend. Vielleicht muß man daraus schließen, daß die

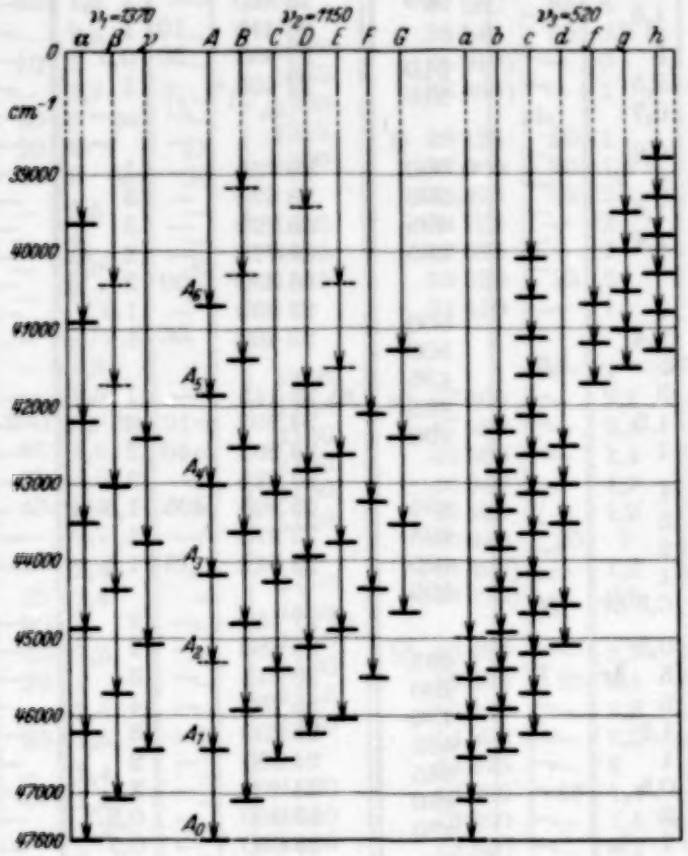


Fig. 3.

Termschema der SO_2-Fluoreszenz (kurzwelliger Teil), angeregt durch Zn λ 2100 Å. Die Serien *H*, *I*, *e* und *i* bis *o* sind nicht eingetragen.

Linien A_3—A_6 doch auf andere Weise eingeordnet werden sollten, was auch möglich ist, wie aus Tabelle 2 hervorgeht.

Die Analyse ergibt zunächst mit vollkommener Eindeutigkeit die drei Grundfrequenzen des SO_2 zu $\nu_1 = 1370$, $\nu_2 = 1150$, $\nu_3 = 520\ \text{cm}^{-1}$, in bester Übereinstimmung mit den im Ramaneffekt gefundenen Werten

[1]) In das Termschema Fig. 3 sind jedoch *alle* diese verschiedenen Einordnungsmöglichkeiten eingetragen.

Tabelle 3. Ni-Fluoreszenz.

ν	J	ν	J	ν	J
46 360	?	43 920	2	41 800	1
110	1	820	4	620	2
45 820	?	680	1 br	530	2
700	0,5	520	0,5	—	—
580	1	420	2	110	2
460	?	300	2	040	2
330	1 br	150	1	—	—
190	0,5	050	3	40 480	3 s br
060	1	42 930	1 br	230	2
44 950	3 br	770	1 br	39 980	3 br n v
810	1 br	670	3 br	720	2 br
700	0,5	440	1 s br	590	2 br
560	1,5	—	—	350	2
440	2	170	2	100	2
190	3	000	1	38 850	2
050	1	41 920	2	usw.	

Tabelle 4. Serien in der Nickelfluoreszenz.

	ν	J	$\Delta\nu$		ν	J	$\Delta\nu$
		1. $\nu_3 = 1150$		E)	45 330	1 br	
A)	46 110	1			44 190	3	1140
	44 950	3 br	1160		43 050	3	1140
	43 820	4	1130		41 920	2	1130
	42 670	3 br	1150				
	41 530	2	1140			2. $\nu_3 = 520$	
				a)	46 110	1	
B)	45 580	1			45 580	1	530
	44 440	2	1140		45 060	1	520
	43 300	2	1140		44 560	1,5	500
	42 170	2	1130		44 050	1	510
	41 040	2	1130		43 520	0,5	530
				b)	44 950	3 br	
C)	45 060	1			44 440	2	510
	43 920	2	1140		43 920	2	520
	42 770	1 br	1150				
	41 620	2	1150	c)	43 820	4	
	40 480	3 s br	1140		43 300	2	520
	39 350	2	1130		42 770	1 br	530
				d)	44 190	3	
D)	45 700	0,5			43 680	1 br	510
	44 560	1,5	1140		43 150	1	530
	43 420	2	1140		(42 670)	3 br	480

1369, 1145 und 525 cm^{-1} [1]). (Die Bezeichnungsweise lehnt sich an diejenige von Kohlrausch an.) Wenn die Einordnung und der ν-Ausgleich richtig vorgenommen wurde, so dürften sie auf etwa 5 cm^{-1} genau sein, da natürlich

[1]) A. Dadieu u. K. W. F. Kohlrausch, Phys. ZS. **33**, 165, 1932.

Tabelle 5. Cr-Fluoreszenz.

ν	J	ν	J	ν	J
46 370	?	42 790	0,5	39 340	2
060	0,5	660	1	080	1
45 830	0,5	420	0,5	38 850	1
700	0,5	310	1	630	2
550	?	170	?	470	1
300	0,5	000	2	240	2
190	0,5	41 800	1	37 440	2
44 930	1	630	0,5	36 930	2
790	0,5	520	0,5 br	730	2
680	0,5	—	—	—	—
560	0,5	170	0,5 br	35 300	2 br
310	?	40 870	3	34 760	2 br
180	0,5	480	1	220	2 br
43 970	?	350	1	33 720	2 br
800	0,5	130	0,5 br	150	2 br
440	0,5	39 960	1		
150	0,5	740	3	usw.	
42 950	0,5	550	1		

Tabelle 6. Serien in der Cr-Fluoreszenz.

	ν	J	$\Delta\nu$		ν	J	$\Delta\nu$
	1. $\nu_2 = 1150$				2. $\nu_3 = 520$		
A)	46 060	0,5		a)	45 700	0,5	
	44 930	1	1130		45 190	0,5	510
	43 800	0,5	1130		44 680	0,5	510
	42 660	1	1140		44 180	0,5	500
	41 520	0,5 br	1140				
B)	45 700	0,5			3. $\nu_1 = 1370$		
	44 560	0,5	1140	α)	46 060	0,5	
	43 440	0,5	1120		44 680	0,5	1380
	42 310	1	1130				
	41 170	0,5 br	1140				
C)	(44 310)	?					
	43 150	0,5	1160				
	42 000	2	1150				
	40 870	3	1130				
	39 740	3	1130				
	38 630	2	1110				

der Meßfehler von $\pm$ 15 cm^{-1} durch die Fortsetzung in den Serien herabgedrückt wird. Damit ist auch die von Mecke[1]), Placzek[2]) und Kohlrausch[3]) getroffene Zuordnung der Raman-, Ultrarot[4])- und Ultraviolett-

[1]) R. Mecke, ZS. f. Phys. **64**, 173, 1930.
[2]) G. Placzek, Leipziger Vorträge 1931.
[3]) A. Dadieu u. K. W. F. Kohlrausch, l. c.
[4]) C. R. Bailey, A. B. D. Cassie, W. R. Angus, Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 142, 1931.

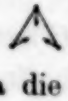
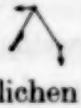
Tabelle 7. Cu-Fluoreszenz.

ν	J	ν	J	ν	J
46 790	1 ?	43 635	1	41 515	0,5
400	0,5	535	?	280	2
030	2	370	2 br	105	4
45 620	2,5	250	0,5	40 900	1 br
465	0,5 br	135	1	705	1
270	0,5 br	005	0,5	610	1
060	0,5 br	42 860	2 br	505	0,5
44 905	0,5 br	745	0,5	415	1
475	2,5	620	1	—	—
300	1	510	0,5	105	3
145	1	280	3 br	39 990	2
43 980	0,5	020	1 br	590	2
880	0,5	41 740	3	usw.	
745	1	620	0,5		

Tabelle 8. Serien in der Cu-Fluoreszenz.

	ν	J	$\Delta\nu$		ν	J	$\Delta\nu$
	$\nu_2 = 1150$			B.	46 030	2	
					44 905	0,5 br	1125
A)	46 790	1			43 745	1	1160
	45 620	2,5	1170		42 620	1	1125
	44 475	2,5	1145	C.	45 465	0,5 br	
	43 370	2 br	1105		44 300	1	1165
	42 280	3 br	1090		43 135	1	1165
					42 020	1	1115

messungen als richtig erwiesen. Mit dieser Zuordnung haben sich übrigens Bailey und Cassie, welche statt 520 cm^{-1} eine Grundfrequenz 606 cm^{-1} angenommen hatten, in einer späteren Arbeit[1]) einverstanden erklärt. Diese ist also nicht als Grundfrequenz anzusehen, wie dies Watson und Parker (l. c.) getan haben.

Was die Kopplung der Schwingungen anbelangt, so ist sie offenbar für ν_3 recht schwach, dagegen für $\nu_1\,\nu_2$ bemerkbar, wie aus einem Vergleich der Serien A oder B mit D und entsprechend α mit γ hervorgeht. Daß gerade die Valenzschwingung ν_2  mit der asymmetrischen  ν_1 gekoppelt ist, ist verständlich, da ja die letztere auch im wesentlichen in Richtung der Valenzen erfolgt.

Von der Aufstellung von Formeln für die Serien wurde wegen der Vieldeutigkeit der Einordnung abgesehen.

[1]) Proc. Roy. Soc. London (A) **137**, 622. 1932.

Von den Linien oberhalb $\nu = 40000\,\mathrm{cm}^{-1}$ ist nur $\nu = 46400$ nicht eingeordnet. Diese Linie ist aber auch recht schwer zu erklären. Ihr Abstand von der anregenden Zn-Linie beträgt $1200\,\mathrm{cm}^{-1}$, entspricht also keiner der Grundfrequenzen oder einer Kombination aus ihnen. Nun hat allerdings die anregende Linie auf der langwelligen Seite eine sehr viel schwächere Begleitlinie im Abstand von $50\,\mathrm{cm}^{-1}$; diese fällt nach Wieland bereits auf eine neue, aber schwächere Absorptionskante. Wenn aber die Linie $46400\,\mathrm{cm}^{-1}$ durch diese schwächere Zn-Linie angeregt sein sollte, so ist gar nicht zu verstehen, warum nicht auch andere Fluoreszenzlinien doppelt erscheinen, und besonders, warum diese Zn-Linie selbst in Fluoreszenz fehlt. Es könnte ja sein, daß aus Intensitätsgründen von der ganzen durch diese Linie angeregten Fluoreszenz nur dies eine Glied auftritt, doch erscheint eine derartige Erklärung recht gezwungen. Zu ihren Gunsten spricht es zwar, daß in den mit anderen Funken und in anderen Banden angeregten Fluoreszenzspektren eine entsprechende Begleitlinie des ersten Gliedes von ν_2 nirgends auftritt; gleichwohl möge die Erklärung dieser Erscheinung noch offen gelassen werden.

Aus der Tatsache, daß alle drei Grundschwingungen in der Fluoreszenz auftreten, muß man schließen, daß mindestens einer der beiden Zustände des Moleküls eine asymmetrische Gleichgewichtslage hat. Dies folgt sofort anschaulich aus dem erweiterten Franck-Condon-Prinzip. Im Einklang damit steht auch der „monotone" Charakter des Intensitätsverlaufs. Man hat nämlich bei Anregung aller drei Schwingungen acht Umkehrpunkte derselben und damit acht Intensitätsmaxima in der Fluoreszenz zu erwarten; durch ihre Überlagerung entsteht eine fast glatte Intensitätskurve.

Die Richtigkeit dieser Annahme wird weiter besonders dadurch gestützt, daß die von Herzberg und Teller[1]) aufgestellte Auswahlregel $\Delta\,\nu = \textit{gerade Zahl}$ für Übergänge einer asymmetrischen Schwingung hier nicht erfüllt ist; in den Serien α, β, γ tritt nicht einmal ein erkennbarer Intensitätswechsel auf. Diese Auswahlregel gilt aber nur für Übergänge zwischen *symmetrischen* Gleichgewichtslagen.

Im langwelligen Teil der Fluoreszenz (Platte 13) ist eine vollständige Analyse wegen der Unzahl der Linien fast hoffnungslos. Es wurden daher nur einige der stärksten und am besten hervortretenden Serien herausgesucht und in Tabelle 2 aufgeführt. Besonders am langwelligen Ende

[1]) G. Herzberg u. E. Teller, ZS. f. phys. Chem. (B) im Erscheinen. Herrn Dr. Teller bin ich sehr zu Dank dafür verpflichtet, daß er mir die Einsicht in das Manuskript schon vor dem Druck ermöglichte.

kommt die Deformationsschwingung ν_3 häufig vor. Da es sich hier wohl schon um recht hohe Glieder handelt, kann man schließen, daß der $\sphericalangle OSO$ im oberen Zustand stark verschieden ist vom unteren; ob aber spitzer oder stumpfer, läßt sich nicht entscheiden, auch nicht bei Heranziehung der Rotabschattierung der Absorptionsbanden (Wieland). Denn daraus kann man nur schließen, daß das *mittlere* Trägheitsmoment im oberen Zustand größer ist.

Für die Deformationsschwingung scheint es auch charakteristisch zu sein, daß die Frequenz der Quanten mit wachsender Quantenzahl nur sehr langsam abnimmt. Eine Extrapolation würde weit über die Dissoziationsarbeit [entsprechend $\nu = 47200\,\mathrm{cm}^{-1}$ [1])] hinausführen. Dies wird eben damit zusammenhängen, daß das Molekül durch diese Schwingung allein streng genommen gar nicht dissoziieren kann.

Man könnte daran denken, daß die Kompliziertheit des langwelligen Teils dadurch zustande kommt, daß das Molekül zunächst mit dem tieferliegenden Elektronenterm (der dem Absorptionsgebiet bei 2500 Å entspricht) kombiniert und von dort in den Grundzustand zurückfällt. Es wäre dann eine größere Linienmannigfaltigkeit zu erwarten, da bei diesem tieferen Term ja nicht nur *ein*, sondern *viele* Schwingungsniveaus durch das Herunterfallen von einem höherliegenden Zustand besetzt werden können. Energetisch würde sich der Bereich der erwarteten Fluoreszenz etwa mit dem beobachteten decken. Gegen eine solche Annahme des Herunterfallens in Stufen spricht aber sehr das Fehlen einer in diesem Gebiet direkt angeregten Fluoreszenz und die oben erwähnte Deutung, die Franck, Sponer und Teller dafür auf Grund der abnormen Druckverbreiterung des Absorptionsspektrums gegeben haben. Das ganze durch den Zn-Funken hervorgerufene Spektrum ist also wohl trotz seiner Kompliziertheit ein echtes, monochromatisch angeregtes Resonanzspektrum. Der Unterschied gegenüber den einfachen Dublettserien bei zweiatomigen Molekülen ist recht eindrucksvoll.

Anregung durch andere Funken. Außer der Zn-Fluoreszenz wurden noch die von Cu-, Cd-, Pb-, Ni-, Cr- und Fe-Funken erzeugten Spektren aufgenommen. Sie sind alle, wie schon oben erwähnt, lange nicht so scharf wie das Zn-Spektrum und ähneln besonders im langwelligen Teil mehr oder weniger dem in Fig. 2c wiedergegebenen Cu-Spektrum. Im kurzwelligen Teil waren am schärfsten die Ni-, Cr- und Cu-Spektren, welche daher aus-

[1]) Vgl. J. Franck, H. Sponer u. E. Teller, l. c.

gemessen und teilweise analysiert wurden. Die Frequenzen und Serien sind in den Tabellen 3 bis 8 wiedergegeben. Die Meßgenauigkeit ist weit geringer als bei der Zn-Fluoreszenz. Die r-Werte dieser Serien sind wegen der Unsicherheit der Einordnung nicht ausgeglichen. Bei all diesen Spektren ist schon die Festlegung der anregenden Linien nicht einfach, da die betreffenden Funken sehr linienreich sind. Eine gewisse Auswahl konnte durch Absorptionsaufnahmen der Funken durch SO_2 getroffen werden. Bei den meisten Spektren handelt es sich wahrscheinlich um Mehrfachanregung. In Betracht kommen hauptsächlich bei Cu die Linien 2136, 2190 und 2225 Å, bei Ni 2169 und 2207 Å, Cr 2171 Å, Cd 2195 Å, Pb 2204 Å. Die Kompliziertheit und Verwaschenheit dieser Spektren rührt einerseits vielleicht daher, daß manche der Linien in mehr als einer Bande anregen, was bei der Zn-Linie 2100 Å (auf Grund der Wielandschen Daten) nicht der Fall ist, andererseits kommt sie wohl durch eine gewisse Selbstüberführung zustande. Damit ist gemeint, daß die angeregten Moleküle beim Zusammenstoß mit unangeregten SO_2-Molekülen ein oder mehrere Quanten ihrer Schwingungsenergie an den Stoßpartner abgeben können. Es treten dann neue Linien auf in Abständen von den alten, die einem oder mehreren Quanten des *angeregten* Zustandes entsprechen und die ganze Fluoreszenz ist in ihrer Intensität etwas nach Rot verschoben. Ein derartiges Verhalten ist vom Benzol[1]) und Formaldehyd[2]) bekannt. Für eine wenn auch nicht starke Selbstüberführung spricht erstens, daß manche der anregenden Linien, obschon sie gut absorbiert werden, in Fluoreszenz recht schwach sind (z. B. beim Ni und besonders bei Cu 2136 Å) und zweitens, daß in denselben Spektren Linien in Abständen von einer anregenden Linie auftreten, die keiner Grundfrequenz des SO_2 entsprechen, wohl aber einem oder zwei Quanten des angeregten Zustandes (nach den Wielandschen Aufnahmen etwa 380 cm^{-1}). Besonders im Cu-Spektrum können wohl die schwache Linie 46400 cm^{-1} und besonders die starke 46030 cm^{-1} kaum anders erklärt werden. Ihre Abstände von 46790 cm^{-1} (2136 Å) sind 390 bzw. 760 $= 2 \cdot 380$ cm^{-1}.

Es war nun naheliegend, den Unterschied zwischen der Zn-Fluoreszenz und den anderen Fluoreszenzen damit in Zusammenhang zu bringen, daß nur im ersteren Fall das Molekül eine Energie größer als die Dissoziationsarbeit des Grundzustandes (entsprechend $\lambda = 2118$ Å) erhält, während sie in allen anderen Fällen darunter bleibt. Da im Absorptionsspektrum bei 1950 Å Prädissoziation einsetzt, so wäre dann zu erwarten, daß die

[1]) G. B. Kistiakowski u. M. Nelles, Phys. Rev. **41**, 595, 1932.
[2]) S. Gradstein, l. c.

Zn-Fluoreszenz durch Fremdgase sehr viel leichter auslöschbar sein sollte (Übergang in den Abstoßungszustand durch Stoß) als eine unterhalb 2118 Å angeregte. Andererseits sollte z. B. die Cu-Fluoreszenz gut überführbar sein, da hier Dissoziation energetisch nicht möglich ist. Ganz in diesem Sinne schien auch das Fehlen der Selbstüberführung bei der Zn-Fluoreszenz zu liegen, bei welcher man dann dafür eine gewisse Selbstauslöschung anzunehmen hätte.

Ähnliche Überlegungen führten O. Heil[1]) zu einem Verständnis der Verhältnisse bei Schwefel, Selen und Tellur.

Jedenfalls war es von Interesse, die Auslöschung und Überführung der Fluoreszenz zu untersuchen.

Auslöschung. Die Anordnung war dieselbe wie bei den orientierenden Versuchen zur Feststellung der Fluoreszenzfähigkeit. Das Fluoreszenzgefäß blieb dabei an die Pumpenleitung angeschlossen, um Fremdgase zusetzen zu können. Nach dem Einfüllen wurde immer mehrere Stunden gewartet, um gute Durchmischung sicherzustellen. Der Fluoreszenzkegel wurde mit und ohne Fremdgas auf die gleiche Platte photographiert. Von einer Schwärzungsskale wurde abgesehen, da die Versuche nur qualitativ sein sollten. Als Zusatzgase dienten Ar, H_2 und CO_2. Außer der Zn-Fluoreszenz wurde auch die Cu- und Pb-Fluoreszenz untersucht. Die beiden letzteren verhielten sich in bezug auf Auslöschung ganz gleich. Der SO_2-Druck betrug in allen Fällen 7 mm.

Resultate. Es ergab sich, daß durch 100 mm Ar die Cu-Fluoreszenz gar nicht ausgelöscht, die Zn-Fluoreszenz jedoch sogar etwas *verstärkt* wurde. 400 mm CO_2 löschte die Cu-Fluoreszenz auf schätzungsweise ein Fünftel aus, die Zn-Fluoreszenz gar nicht. H_2 wirkte ähnlich wie CO_2.

Überführung. Da sich die Zn-Fluoreszenz als nicht auslöschbar erwies, wurde sie auch auf Überführung untersucht, indem das Spektrum mit verschiedenen Zusatzgasen aufgenommen wurde. Zur Verwendung kamen (in mm Hg): 270 He, 100 Ar, 100 H_2, 90 CO_2, 110 O_2. Auch die Cu-Fluoreszenz wurde mit 100 Ar und 100 H_2 aufgenommen. Diese Auswahl erfolgte im Hinblick auf die Ansichten von Franck und Eucken[2]) über die Übertragung von Schwingungsenergie bei Stößen.

Resultate. Es zeigte sich in keinem Fall irgendeine Veränderung des Spektrums, außer daß die Linien bei hohen Zusatzdrucken etwas verbreitert waren.

---

[1]) O. Heil, ZS. f. Phys. **74**, 18, 1932.

[2]) J. Franck u. A. Eucken, ZS. f. phys. Chem. (B) **20**, 460, 1933.

Diese Ergebnisse scheinen im ersten Augenblick in Widerspruch zu der oben dargelegten Erwartung zu stehen. Eine Deutung ergibt sich im Anschluß an folgende Beobachtung: Bei näherer Betrachtung der Auslöschungsaufnahmen mit CO_2 (und H_2) zeigte sich, daß der Intensitätsabfall im Fluoreszenzkegel sowohl bei der Zn- als der Cu-Anregung steiler war als ohne Zusatzgas. Dies deutete darauf, daß durch den Gaszusatz das Absorptionsvermögen des SO_2 gesteigert wird (Druckverbreiterung). Diese Vermutung bestätigte sich, als die beiden Funken durch eine Schicht SO_2 (2 cm) hindurch mit und ohne CO_2-Zusatz spektral photographiert wurden. Die betreffenden Linien wurden dann fünf- bis zehnmal stärker absorbiert als ohne Gaszusatz. Bei Ar hingegen war dieser Effekt nur schwach. In Wirklichkeit wird also durch CO_2-Zusatz die Zn-Fluoreszenz um einen Faktor 5 bis 10, die Cu-Fluoreszenz um 25 bis 50 geschwächt. Die scheinbar schwache Auslöschbarkeit wird durch die verstärkte Absorption vorgetäuscht. Bei Ar wird dadurch sogar die Fluoreszenz insgesamt verstärkt!

Trotzdem bleibt aber das ganz unerwartete Verhalten bestehen, daß die Zn-Fluoreszenz viel schwächer ausgelöscht wird als die Cu-Fluoreszenz. Dies legte nun die Vermutung nahe, daß die Lebensdauer des Moleküls bei der Zn-Anregung schon durch *andere Ursachen* stark verkürzt ist, wodurch dann die Wahrscheinlichkeit sowohl für Auslöschung als Überführung verkleinert wird. In der Tat lassen sich für eine solche Annahme gute Gründe geltend machen. Bei mehratomigen Molekülen ist nämlich im allgemeinen die Prädissoziationsgrenze lange nicht so scharf wie bei zweiatomigen; mit anderen Worten: die Lebensdauer angeregter Moleküle nimmt mit wachsender Anregungsenergie nur *ganz allmählich* ab, die Abnahme macht sich aber dafür schon in viel größerem Abstand von der Prädissoziationsstelle bemerkbar. Wenn man hiernach etwa annimmt, daß bei Anregung mit $\lambda = 2100$ Å die mittlere Lebensdauer 10- bis 100mal kleiner ist als bei $\lambda = 2136$ Å, so erklärt sich der obige Befund über die Auslöschung ohne weiteres. Daß die Zn-Fluoreszenz dann an sich nicht schwächer erscheint als die Cu-Fluoreszenz, kommt wohl daher, daß die Zn-Linie 2100 Å viel stärker ist als die Cu-Linien (nach Kayser, „Hauptlinien“: 8 : 3).

Ganz im Sinne der obigen Deutung liegt es auch, daß eine Reihe kräftiger Linien, die noch kurzwelliger als 2100 Å sind [z. B. Pb 2088, Ag 2066, Zn 2064 und 2035, Al 1990 Å[1])] zwar stark absorbiert werden,

[1]) In der Arbeit von Franck, Sponer und Teller (l. c.) wird davon Gebrauch gemacht, daß Al 1990 Å noch Fluoreszenz erregt. Diese Behauptung kann nicht mehr aufrechterhalten werden, da sich die Fluoreszenz bei spektraler Zerlegung als identisch mit derjenigen von Zn erwies und durch Verunreinigung der Funkenstrecke mit Zn verursacht war.

aber nicht in Fluoreszenz erscheinen. Hier überwiegt die Zahl der zerfallenden Moleküle schon zu sehr die der ausstrahlenden. Im Zusammenhang damit machte sich beim Belichten auch immer starke Schwefelabscheidung bemerkbar, so daß das Fluoreszenzgefäß öfters mit einer kleinen Flamme erwärmt werden mußte, um die Fenster frei zu halten.

In Übereinstimmung mit den Heilschen Beobachtungen wird die Cu-Fluoreszenz durch Ar fast gar nicht ausgelöscht. Daß CO_2 und H_2 als unedle (und mehratomige) Gase stärker wirken, ist nach den sonstigen Erfahrungen mit solchen Gasen nicht auffallend (mehr Freiheitsgrade zur Aufnahme von Energie). Da auf diesem Gebiet aber noch wenig bekannt ist, soll hier nicht näher darauf eingegangen werden. Es sei nur noch bemerkt, daß man durch eine allerdings recht rohe Abschätzung (Auslöschung durch CO_2 gleich stark wie durch SO_2, gaskinetische Querschnitte, Lebensdauer 10^{-7} sec) dazu kommt, daß nur etwa jeder zehnte Stoß auslöschend wirkt. Es spricht nichts dagegen, daß der Wirkungsgrad für Überführung wesentlich größer ist (diese Annahme ist zur Erklärung der beobachteten Selbstüberführung notwendig). Die Auslöschung betrifft dann das Molekül schon im „überführten Zustand".

Es sei noch darauf hingewiesen, daß „Auslöschung" hier nicht zu bedeuten braucht, daß das Molekül seine *ganze Energie* im Stoß zweiter Art abgibt. Die Fluoreszenz würde nämlich auch dann ausgelöscht werden, wenn durch Stoß ein Übergang nach dem *tieferliegenden Elektronenterm* statt fände. Denn von dort ist, wie schon weiter oben bemerkt, keine Fluorezenz zu erwarten.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. J. Franck, möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und sein dauerndes großes Interesse meinen wärmsten Dank aussprechen. Auch den Assistenten des Instituts, insbesondere Herrn Dr. Cario, habe ich für viele wertvolle Ratschläge zu danken, ebenso Herrn Dr. Teller für klärende Diskussionen.

Weitere Bemerkungen über das Nicht-Vorhandensein einer Permeabilitätsanomalie des Eisens innerhalb des Wellenlängengebietes von 84 bis 1300 m.

Von **G. R. Wait** in Washington.

(Eingegangen am 25. März 1933.)

Auf Grund meiner Untersuchungen über die magnetische Permeabilität von Eisen und Magnetit habe ich im Jahre 1927 einen Aufsatz über diesen Gegenstand veröffentlicht[1]). Die gegebenen Kurven zeigten deutlich, daß innerhalb des Wellenlängengebietes von 84 bis 1300 m keine scharfen Änderungen der Permeabilität mit der Frequenz auftreten und bewiesen daher das Nicht-Vorhandensein jeglicher scharfen Anomalie der Permeabilität im Eisen in dem Bereich der 100 m langen Wellen, im Widerspruch zu den Behauptungen von Wwedensky und Theodortschik[2]).

Dagegen ließ sich eine kleine Änderung, die bei etwa 90 m auftrat, als Folge der Versuchsbedingungen im Resonanzkreis deuten (bei dieser Untersuchung wurde die Heterodyn-Schwebungsmethode benutzt). Zur Untersuchung dieser Erscheinung wurden zusätzliche Induktanzen in bestimmte Teile des Resonanzkreises gebracht; dadurch ergab sich 1. eine Abnahme des Absolutwertes der als Ordinate eingezeichneten Größe und 2. eine vollständige Änderung des Kurvenverlaufes, d. h. man konnte sowohl eine Zunahme wie eine Abnahme der Ordinate mit der Frequenz erzielen.

Angesichts dieser Ergebnisse schien es überraschend, daß Malov[3]) angab, er habe nach Anbringen einer Korrektion wegen Wirbelströmen aus einer meiner Kurven eine Zunahme der Permeabilität um 250% bei Steigerung der Frequenz gefunden, und daß Arkadiew[4]) infolgedessen Zweifel an der Genauigkeit der Arbeit äußerte. Für diese spezielle Kurve waren allerdings Näherungswerte der Permeabilität berechnet worden. Das war geschehen, um zu zeigen, daß im Bereich der 100 m langen Wellen keine plötzliche Änderung der Permeabilität um 200% vorhanden sein könne, wie Wwedensky und Theodortschik behauptet hatten, und nicht, um absolute Werte für die Permeabilität abzuleiten. Dabei konnten aber nur sehr grobe Näherungswerte für die Permeabilität herauskommen, wegen

---

[1]) G. E. Wait, Phys. Rev. **29**, 566—578, 1927.

[2]) W. Wwedensky u. K. Theodortschik, Ann. d. Phys. **68**, 463, 1922; Phys. ZS. **24**, 216, 1923.

[3]) N. N. Malov, ZS. f. Phys. **74**, 431—432, 1932.

[4]) W. Arkadiew, ebenda **74**, 416—417, 1932.

des großen Einflusses, den Resonanzkreisanordnung, Wirbelströme und andere äußere Umstände, die sich nicht eliminieren ließen, auf die Messungen ausüben. Meine Ergebnisse liefern daher keine Auskunft über die allmähliche Zu- oder Abnahme der Permeabilität mit der Frequenz; diese Frage lassen sie offen.

Arkadiew[1]) gibt in seiner neuesten Mitteilung zu, daß neuere Untersuchungen eine starke Stütze für meine Behauptung liefern, es gäbe bei den Wellenlängen um 100 m herum keine plötzliche Änderung der Permeabilität. Er sieht aber immer noch nicht ein, daß das aus meinen Untersuchungen schon sehr klar hervorging. Auch er bezieht sich auf die schon von Malov aufgestellte Behauptung, daß meine Ergebnisse eine allmähliche Zunahme der Permeabilität mit abnehmender Frequenz aufweisen, im Widerspruch zu anderen neueren Ergebnissen, die eher auf eine Abnahme als eine Zunahme schließen lassen. Die vorliegende Diskussion verfolgt den Zweck, zu zeigen, daß meine Ergebnisse zwar einen ausreichenden Beweis für das Fehlen der plötzlichen Permeabilitätsänderung liefern, daß sie aber keine Aussage über eine allmähliche Änderung der Permeabilität innerhalb beträchtlicher Frequenzgebiete zu machen gestatten.

Da es das Ziel meiner Untersuchung war, das Vorhandensein einer plötzlichen Permeabilitätsänderung im Gebiet der Wellenlängen um 100 m herum zu prüfen, die Wwedensky und Theodortschik gefunden haben wollten, habe ich garnicht versucht, die verschiedenen äußeren Einflüsse auf die Ergebnisse beim Eisen zu eliminieren. Bei Versuchen an gepulvertem Magnetit ließen sich Näherungswerte für die absolute Permeabilität nach einer Methode bestimmen, bei der nur geringe Reste der verschiedenen äußeren Einflüsse zurückblieben. Die Ergebnisse sind durch die Kurven 5 in Fig. 5, S. 572 meiner ersten Veröffentlichung[2]) dargestellt; aus ihr geht hervor, daß die berechnete Permeabilität sich in dem Wellenlängenbereich von 84 bis 140 m um weniger als 10% ändert. Da die äußeren Einflüsse nicht alle vollständig eliminiert waren, kann man selbst in diesem Falle nicht behaupten, daß die geringe Abnahme der Permeabiltität nach kürzeren Wellen zu reell ist. Hätten sich die verschiedenen restlichen äußeren Effekte vollständig eliminieren lassen, so würde tatsächlich die Kurve der Horizontalen noch näher gekommen sein.

Diese Einflüsse, die sich bei den besprochenen Untersuchungen sowohl am Eisenpulver wie am Eisendraht nicht vollständig beseitigen ließen, sind: 1. Die Änderung der Stromverteilung in der Spule. Bei höheren Frequenzen

[1]) W. Arkadiew, ZS. f. Phys. **79**, 558—561, 1932.
[2]) G. E. Wait, l. c.

fließt relativ mehr Strom durch die Spulenkapazität. Daher ändert sich mit abnehmender Wellenlänge das Feld an der Stelle des Probekörpers relativ zu der Feldstärke an anderen Stellen im Innern der Spule. 2. Ein Kapazitätseffekt des Probekörpers gegen andere Teile des Apparates. 3. Der Wirbelstromeffekt. 4. Die Art des Resonanzkreises [vgl. meine erste Arbeit[1]), S. 569 unter „Ergebnisse mit der Schwebungsmethode" und S. 570 den Absatz unter Fig. 3]. Keiner von ihnen verursachte plötzliche Änderungen in der beobachteten Permeabilität. Die Einflüsse 1, 2 und 4 waren in allen Versuchen annähernd gleich, in denen dieselbe Spule verwendet wurde.

Zur Ergänzung wurden Versuche an einem Magnetitkristall angestellt. Sie sind auf S. 573 und 574 der ursprünglichen Arbeit beschrieben. Sie zeigen, daß die Messungen genau das *Verhältnis* der magnetischen Suszeptibilitäten *bei einer gegebenen Frequenz* liefern. Ferner zeigen sie, daß *ohne eine geeignete Korrektion wegen der Einflüsse 1, 2 und 4 eine Berechnung richtiger Ergebnisse* für einen genauen Vergleich der Suszeptibilitäten *bei verschiedenen Frequenzen nicht möglich ist.*

Schließlich beweisen sowohl diese wie alle meine übrigen Versuche an Magnetit, daß die Einflüsse 1, 2 und 4 nur allmähliche Änderungen mit der Frequenz bedingen können; daher beweisen die Versuche an Eisen, daß die von Wwedensky und Theodortschik gefundene anomale Dispersion nicht vorhanden ist.

Aus dieser Diskussion sowie aus der Erklärung in dem ursprünglichen Aufsatz (vgl. insbesondere die Zusammenfassung auf S. 566, wie auch die S. 569, 570 und 573/74), geht klar hervor, daß vor jeder Berechnung einer absoluten Permeabilität die Korrektionen wegen der Einflüsse 1, 2 und 4 ebenso gut angebracht werden müssen, wie die wegen 3. Korrektionen wegen 1, 2 und 4 sind von Malov und Arkadiew nicht angebracht worden.

Washington, D. C., Department of Terrestrial Magnetism, Carnegie Institution of Washington, 20. Februar 1933.

---

[1]) G. E. Wait, l. c.

Quantitative Bestimmung der Anregungsfunktion einiger Terme des Quecksilberatoms.

Von **Richard Seiler** in Göttingen.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Mai 1933.)

Durch Bestimmung des Energieverlustes, den ein Elektronenstrom bekannter Anfangsgeschwindigkeit (zwischen 3 und 50 Volt) beim Durchdiffundieren durch Quecksilberdampf erfährt, wird der Verlauf der Anregungsfunktionen der Quantensprünge $1\,^1S_0 - 2\,^3P_1$ und $1\,^1S_0 - 2\,^1P$ und die Anregungswahrscheinlichkeit beim Stoß bestimmt. Für weitere Quantensprünge werden nur qualitative Angaben gemacht.

Problemstellung. Nachdem durch eine große Zahl von Arbeiten[1]) die Anregungsspannungen für bestimmte Quantenübergänge im Atom in Übereinstimmung mit den Ergebnissen spektroskopischer Daten festgelegt worden sind, tauchte das Problem auf, die Ausbeute an wirksamen Stößen, sowie ihre Abhängigkeit von der kinetischen Energie der anregenden Elektronen zu bestimmen.

Zwei Gruppen von Arbeiten beschäftigen sich mit diesem Problem. Die eine Gruppe sucht aus Stromspannungscharakteristiken der Elektronenströme unter verschiedenen Bedingungen die Anregungsfunktion von Quantensprüngen zu bestimmen, während die andere Gruppe durch Bestimmung der Intensität der ausgesandten Spektrallinien als Funktion der Elektronenenergie die von Seeliger sogenannte Anregungsfunktion dieser Spektrallinien erhält[2]).

Die vorliegende Arbeit liefert einen Beitrag zur ersteren Untersuchungsmethode. Sie bezieht sich auf die Anregungsfunktion der niedrigsten Terme des Quecksilberatoms. Gerade bei dieser häufig untersuchten Substanz liegen einige sich widersprechende Resultate vor. Die elektrische Methode wurde überdies gewählt, weil sie im Gegensatz zur bisherigen Durchführungsart der optischen Methode geeignet ist, Absolutwerte der Ausbeute zu liefern, und weil zum Studium des elementaren Stoßprozesses gerade die Anregungsfunktion der Terme von Bedeutung ist.

---

[1]) Vgl. Franck-Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße. Berlin 1926. K. K. Darrow, Electrical Phenomena in Gazes. Baltimore 1932. Kap. 3; de Groot-Penning, Handb. d. Phys. XXIII, 1. Kap. 2, 2. Aufl. Berlin 1933.

[2]) Vgl. Hanle-Larché, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **10**, 285, Berlin 1931.

Die erste Arbeit, die sich mit der Bestimmung von Stoßausbeuten beschäftigt, wurde ausgeführt von Fräulein Sponer[1]). Sie bestimmte die Anregungswahrscheinlichkeit des Überganges $1\,^1S_0 - 2\,^3P_1$ beim Quecksilberatom, durch den die Linie 2537 Å angeregt wird. Das Maximum der Ausbeute liegt nach ihren Resultaten bei 6,5 Volt. Hertz[2]) berechnet aus ihren Angaben nach der von ihm verbesserten Diffusionstheorie eine Anregungswahrscheinlichkeit von 3 bis 4% der gaskinetischen Stöße. Leipunsky und Pawlow[3]) erhalten mit einer ähnlichen Methode für den gleichen Term ein Maximum der Anregungswahrscheinlichkeit bei einer Beschleunigungsspannung von 7 Volt, die hier 0,5% betragen soll. Bricout[4]) dagegen findet aus der Anregungsfunktion der Linie 2537 Å, also durch optische Messungen ein Maximum bei 6,8 Volt Beschleunigungsspannung mit einer Anregungswahrscheinlichkeit von 97%.

Für den Übergang $1\,^1S_0 - 2\,^1P$ liegen ebenfalls mehrere Angaben vor. Nach Franck und Einsporn[5]) setzt die Anregungsfunktion dieses Quantensprunges bei 6,67 Volt ein. Eldridge[6]) fand bei dieser Voltgeschwindigkeit keine Anregung von $2\,^1P$. Erst bei einer Beschleunigungsspannung von 8,5 Volt an konnte er einen Energieverlust von 6,67 Volt nachweisen. Whitney[7]) hat später die Methode verbessert und gefunden, daß wohl bei 6,67 Volt die Anregungsfunktion beginnt, daß sie aber erst bei etwa 18 Volt ihr Maximum erreicht. Brattain[8]) fand ein deutliches Maximum der Anregungsfunktion von $2\,^1P$ bei einer Beschleunigungsspannung von 6,9 Volt. Es schien also durchaus angebracht, die Anregungsfunktion und die Anregungswahrscheinlichkeiten dieser Quecksilberterme neuerdings zu untersuchen.

Methode. Ein Strom von Elektronen bekannter, möglichst einheitlicher Anfangsgeschwindigkeit diffundiert durch einen feldfreien Stoßraum, in dem sich Hg-Atome befinden. Die Geschwindigkeitsanalyse der Elektronen, die den Stoßraum verlassen, erfolgt durch Gegenfeldmessungen. Die Zahl der Elektronen, die über einen um den Stoßraum angebrachten Auffänger zur Erde abfließt, wird bestimmt als Funktion der Bremsspannung, die

---

[1]) H. Sponer, ZS. f. Phys. **7**, 185, 1921.
[2]) G. Hertz, ebenda **32**, 298, 1925.
[3]) W. J. Leipunsky u. A. J. Pawlow, Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. **59**, 1927.
[4]) P. Bricout, Journ. d. phys. **9**, 88, 1928.
[5]) J. Franck u. E. Einsporn, ZS. f. Phys. **2**, 18, 1920.
[6]) J. A. Eldridge, Phys. Rev. **20**, 456, 1922.
[7]) J. D. Whitney, ebenda **34**, 923, 1929.
[8]) W. H. Brattain, ebenda **34**, 474, 1929.

zwischen Auffänger und Stoßraum liegt. Diese Stromdichte, bezogen auf den Strom bei einer Gegenspannung von 0 Volt als Einheit, wird als Funktion der Bremsspannung aufgetragen. Der Flächeninhalt, der von dieser Kurve und den Koordinatenachsen eingeschlossen wird, ist ein Maß für die mittlere Energie der Elektronen[1]).

Dabei nehmen wir an, daß alle Bewegungsrichtungen der Elektronen beim Eintritt in das Gegenfeld gleich wahrscheinlich sind. Diese Annahme ist berechtigt, sobald das Elektron, das den Stoßraum verläßt, eine genügende Anzahl von Stößen ausgeführt hat, derart, daß seine ursprüngliche Vorzugsrichtung und eventuelle Vorzugsreflexionsrichtungen an den Hg-Atomen ausgeglichen werden.

Sei V die kinetische Energie eines Elektrons, X die x-Komponente bzw. bei zylindersymmetrischer Anordnung die Radialkomponente dieser Energie. Die Zahl der Elektronen, deren kinetische Energie zwischen V und $V + \mathrm{d}V$ liegt, sei $N(V)\,\mathrm{d}V$. Es sei v eine normierte Geschwindigkeit, derart, daß $v^2 = V$ und für die x-Komponente v_x die Gleichung gelte $v_x^2 = X$.

Der Winkel zwischen v und der x-Achse heiße φ. Die x-Achse möge der Feldrichtung der Gegenspannung parallel verlaufen. Wir können alle Winkel als gleichberechtigt ansehen, deren Schenkel auf einem Kegelmantel liegen, dessen Achse die x-Achse und dessen Erzeugende die Gerade durch v ist. Dann ersetzen wir φ durch (Ω, X), wo Ω der Raumwinkel, in dem v liegt. Damit wird

$$v_x = v \cos \varphi = v \cos (\Omega, X).$$

Demnach

$$X = v^2 \cos^2 (\Omega, X) = V \cdot \cos^2 (\Omega, X).$$

Alle Elektronen, deren X größer ist als die Stärke X_0 des Bremsfeldes, können gegen dieses Feld anlaufen und zum Auffänger gelangen.

Die Zahl der Elektronen in einem Zylinder der Basis 1 und der Höhe X ist

$$\int_{V=0}^{\infty} X\, N(V)\,\mathrm{d}V = \int_{V=0}^{\infty} V \cos^2 (\Omega, X)\, N(V)\,\mathrm{d}V.$$

Davon besitzen eine X-Komponente, die größer oder gleich X_0 ist,

$$i(X_0) = \int_{X_0/V=1}^{X_0/V_{\max}} \int_{V=0}^{\infty} V\, N(V)\,\mathrm{d}V \cos^2 (\Omega, X_0)\,\mathrm{d}\Omega.$$

Also alle Elektronen, deren Energie $V \geqq X_0$ ist und deren Winkel gegen die Feldrichtung kleiner als $\arccos (X_0/V_{\max})$ ist. $V_{\max}$ ist der größt-

[1]) Vgl. H. Ramien, ZS. f. Phys. **70**, 353, 1931.

mögliche Energiewert bei der vorgegebenen Beschleunigungsspannung. Damit wird der Flächeninhalt einer Gegenspannungskurve

$$F = \int_{X=0}^{\infty} i(X)\,\mathrm{d}X = \int_{X=0}^{\infty} \int_{1}^{X_0/V_{\max}} \int_{0}^{\infty} V N(V)\,\mathrm{d}V \cos^2(\Omega, X)\,\mathrm{d}\Omega\,\mathrm{d}X.$$

Die mittlere Energie eines Elektrons aus dem Elektronenstrahl ist definiert durch

$$\bar{V} = \frac{\int_{0}^{\infty} V N(V)\,\mathrm{d}V}{\int_{0}^{\infty} N(V)\,\mathrm{d}V} = \frac{\int_{0}^{\infty} V N(V)\,\mathrm{d}V}{\text{const}}.$$

Also ist

$$\int_{0}^{\infty} V N(V)\,\mathrm{d}V = \text{const} \cdot V$$

und demnach

$$F = \text{const} \cdot \int_{X=0}^{\infty} \int_{1}^{X/V_{\max}} \bar{V} \cos^2(\Omega, X)\,\mathrm{d}\Omega\,\mathrm{d}X$$

$$= \text{const} \cdot \bar{V} \int_{X=0}^{\infty} \int_{1}^{X/V_{\max}} \cos^2(\Omega, X)\,\mathrm{d}\Omega\,\mathrm{d}X = \alpha \bar{V}.$$

Denn es ist

$$\int_{X=0}^{\infty} \int_{1}^{X/V_{\max}} \cos^2(\Omega, X)\,\mathrm{d}\Omega\,\mathrm{d}X = \text{const}.$$

Diese Beziehung gilt voraussetzungsgemäß, solange keine Ungleichmäßigkeiten in der Richtungsverteilung *beim Eintritt in das Gegenfeld* vorkommen.

Wenn bei einer Beschleunigungsspannung, bei der eine Gegenspannungskurve aufgenommen wurde, unelastische Stöße nicht vorkommen, nennen wir die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen homogen. Es wird gezeigt, daß zwei Gegenspannungskurven, die von Elektronen homogener Geschwindigkeitsverteilung herrühren, sich ineinander überführen lassen dadurch, daß man ihre Abszissen mit einem konstanten Faktor multipliziert, also mit anderen Worten dadurch, daß man die Abszissen gleichmäßig streckt. Gehört also in einer Gegenspannungskurve, die einer mittleren Elektronenenergie $\bar{V}$ entspricht, zu dem Ordinatenwert i ein Abszissenwert X, dann gehört in einer Gegenspannungskurve, die der mittleren Energie $\bar{V}^*$ entspricht, zu dem gleichen Ordinatenwert i ein Abszissenwert X^*, und es gilt für jeden Ordinatenwert i die Beziehung

$$X^* = \beta X,$$

wo β eine Konstante.

Zum Beweise nehmen wir an, daß die Geschwindigkeitsverteilungskurve der Elektronen ihre Gestalt nicht ändert, wenn wir von einer mittleren Energie $\overline{V}$ zu einer mittleren Energie $\overline{V}^*$ übergehen, immer unter der Voraussetzung, daß die Geschwindigkeitsverteilung homogen ist in beiden Fällen. Die Geschwindigkeitsverteilungskurve soll beim Übergang von der einen zur anderen mittleren Energie als Ganzes längs der Geschwindigkeitsachse verschoben werden.

Sei $N(V)$ die Geschwindigkeitsverteilung bei der mittleren Energie $\overline{V}$, $N^*(V)$ bei der mittleren Energie $\overline{V}^*$, so ist also

$$N^*(V) = N(V + \Delta V),$$

wo ΔV eine Konstante. Dazu ist

$$\int_0^\infty N(V)\,\mathrm{d}V = \int_0^\infty N^*(V)\,\mathrm{d}V = a.$$

Die Ordinatenwerte der Gegenspannungskurven lassen sich dann darstellen in der Form

$$i(X) = \int_{X/V=1}^{X/V_{\max}} \int_0^\infty V\,N(V)\,\mathrm{d}V\cos^2(\Omega, X)\,\mathrm{d}\Omega,$$

$$i(X^*) = \int_{X^*/V^*=1}^{X^*/V^*_{\max}} \int_0^\infty V\,N^*(V)\,\mathrm{d}V\cos^2(\Omega, X)\,\mathrm{d}\Omega.$$

Wegen

$$a\,\overline{V} = \int_0^\infty V\,N(V)\,\mathrm{d}V$$

$$a\,\overline{V}^* = \int_0^\infty V\,N^*(V)\,\mathrm{d}V,$$

wird dann

$$i(X) = a\,\overline{V} \int_{X/V=1}^{X/V_{\max}} \cos^2(\Omega, X)\,\mathrm{d}\Omega,$$

$$i(X^*) = a\,\overline{V}^* \int_{X^*/V^*=1}^{X^*/V^*_{\max}} \cos^2(\Omega, X)\,\mathrm{d}\Omega.$$

Früher wurde bewiesen, daß $F = \alpha\,\overline{V}$; daraus folgt, da α eine Konstante, $\overline{V} = \varkappa\,\overline{V}^*$, wo $\varkappa = \dfrac{F}{F^*}$ gesetzt wurde. Wenn dann $i(X) = i(X^*)$ sein soll, so muß sein

$$\varkappa \int_1^{X/V_{\max}} \cos^2(\Omega, X)\,\mathrm{d}\Omega = \int_1^{X^*/V^*_{\max}} \cos^2(\Omega, X)\,\mathrm{d}\Omega.$$

Es kann immer angenommen werden, daß $0 < \varkappa < 1$ ist. Da die maximalen Geschwindigkeiten V^*_{max} und V_{max} proportional den angelegten Beschleunigungsspannungen sind, also in einem linearen Verhältnis zueinander stehen, kann gefolgert werden, daß

$$X^* = \beta X,$$

wo β eine Konstante ist, die mit $\varkappa$ zusammenhängt, was hier jedoch nicht interessiert[1]).

Dieser Satz ist wichtig bei der Auswertung von Gegenspannungskurven mit nichthomogener Geschwindigkeitsverteilung. Er gestattet uns, aus zwei Gegenspannungskurven für homogene Geschwindigkeitsverteilung zu jeder beliebigen Beschleunigungsspannung eine Gegenspannungskurve zu konstruieren, die von Elektronen homogener Geschwindigkeitsverteilung herrührt. Durch Vergleich dieser theoretischen Kurven mit den experimentell ermittelten Gegenspannungskurven kann dann der Energieverlust beim unelastischen Stoß bestimmt werden. Zur weiteren Erläuterung des Verfahrens ist in Fig. 1 aufgetragen eine Gegenspannungskurve, die bei einer Beschleunigungsspannung von 6 Volt in Quecksilberdampf aufgenommen wurde, die Kurve I. Die Kurve II ist nach dem oben beschriebenen Verfahren durch Abszissenstreckung aus Kurven hervorgegangen, die unterhalb 4,7 Volt aufgenommen waren, also homogenen Geschwindigkeitsverteilungen entsprechen. Wenn bei einer Beschleunigungsspannung von 6 Volt keine unelastischen Elektronenstöße vorkämen, müßte also die Kurve II gemessen werden. Das Verhältnis der Ordinatenhöhen der beiden Kurven ist konstant, sobald die Gegenspannung so groß geworden ist, daß alle langsamen Elektronen, also alle die, die unelastisch gestoßen haben, nicht mehr gegen das Feld anlaufen können. Aus diesem konstanten Verhältnis der Ordinatenhöhen berechnet sich der Prozentsatz der unelastischen Stöße.

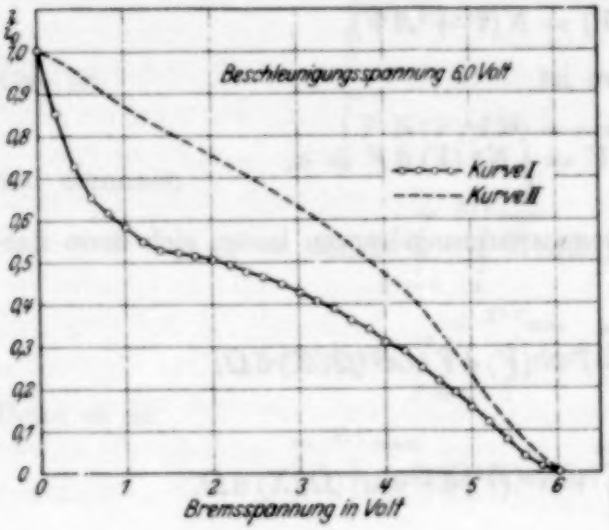


Fig. 1.

[1]) Den Gedankengang dieses Beweises verdanke ich Herrn Dr. Ramien.

Soweit die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen als homogen angesehen werden darf, also etwa bis 4,7 Volt, sind die gefundenen theoretischen Beziehungen experimentell bestätigt.

Versuchsanordnung. Das verwendete Elektronenstoßrohr hat sich bereits bei einer Arbeit von Ramien[1]) bewährt und wurde nach dessen Angaben aus Nickel gebaut, um eine Amalgamierung durch das zu untersuchende Quecksilber zu verhindern. Elektronenquelle war ein 0,12 mm dicker Wolframeinkristall von 10 mm Länge. Er lag in der Achse eines zylindersymmetrischen, feldfreien Stoßraumes. In dessen innerer Wandung war um die Mitte des Glühdrahtes ein kreisförmiger Schlitz angeordnet, durch den ein fächerförmiges Elektronenbüschel senkrecht zur Zylinderachse in den Stoßraum gelangte. Außen war dieser von einem engmaschigen Netz begrenzt, durch das die Elektronen auf einen Auffänger trafen, der gegen den Stoßraum isoliert war.

Die Anordnung wurde in ein Hartglasgefäß eingebaut und entgast, bis mit einem Mac Leod, das $1 \cdot 10^{-4}$ mm Hg zu messen erlaubt, in 24 Stunden kein Druckanstieg nachweisbar war. Zwischen dem Hahn, der die Apparatur von dem Pumpenaggregat abschloß, und dem Elektronenstoßrohr lag eine Ausfriertasche, die ständig mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Während der Messungen wurde dauernd gepumpt. Um konstanten Dampfdruck im Stoßraum zu haben, wurde in den Pumpweg ein Näpfchen mit Quecksilber gebracht, das auf der genau gleichen Temperatur gehalten wurde, wie das auf dem Boden des Versuchsraumes befindliche Quecksilber. Also mit anderen Worten: vor dem Stoßraum und hinter dem Stoßraum befand sich Quecksilber von genau gleicher Temperatur, also gleichem Dampfdruck. Der Stoßraum selber hatte stets höhere Temperatur als das Quecksilber, so daß der Dampfdruck im Stoßraum genau definiert war. Die Temperatur des Quecksilbers wurde in einem Ölbad konstant gehalten und konnte bis auf $\pm$ 0,1° C bestimmt werden. Als Dampfdruck wurde der der jeweiligen Quecksilbertemperatur entsprechende Sättigungsdruck angenommen.

Besondere Sorgfalt wurde darauf verwandt, daß das Quecksilber in der Apparatur möglichst rein war, denn bereits geringe Beimengungen leicht anregbarer oder ionisierbarer Verunreinigungen können die Messungen wesentlich beeinflussen. Das durch mehrfaches Umdestillieren gereinigte Quecksilber wurde aus einem abschließbaren Ansatz in das gereinigte und entgaste Gefäß herüberdestilliert, worauf die nicht verwendeten Fraktionen mit dem Ansatz abgezogen wurden.

---

[1]) Ramien, l. c., Fig. 1.

Um Störungen durch Raumladungen nach Möglichkeit zu vermeiden, wurde mit kleinen Stromdichten gearbeitet. Die Gesamtemission wurde gemessen mit einem Instrument, das $3{,}42 \cdot 10^{-7}$ Amp. pro Skalenteil anzeigte. Der Elektronenstrom, der den Stoßraum durchlief, wurde mit einem Galvanometer bestimmt, dessen Empfindlichkeit $5{,}85 \cdot 10^{-9}$ Amp. pro Skalenteil war. Das Verhältnis der Empfindlichkeiten der beiden Instrumente genügte, um Störungen zu vermeiden, die durch Schwankungen der Gesamtemission des Glühdrahtes bedingt sein könnten. Der Heizstrom, mit dem die Glühkathode geheizt wurde, konnte mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,01 Amp. bestimmt werden. Aus der Konstanz von Heizstrom und Gesamtemission bei konstanter Beschleunigungsspannung kann auf Konstanz des Dampfdruckes im Stoßraum geschlossen werden, so daß die Verhältnisse im Elektronenstoßrohr hinreichend kontrolliert sind. Die Beschleunigungsspannung, die zwischen der Mitte des Glühdrahtes und dem Stoßraum liegt, sowie die Bremsspannung zwischen Auffänger und Stoßraum, wurden gemessen mit Instrumenten, die 0,1 Volt pro Skalenteil anzeigten.

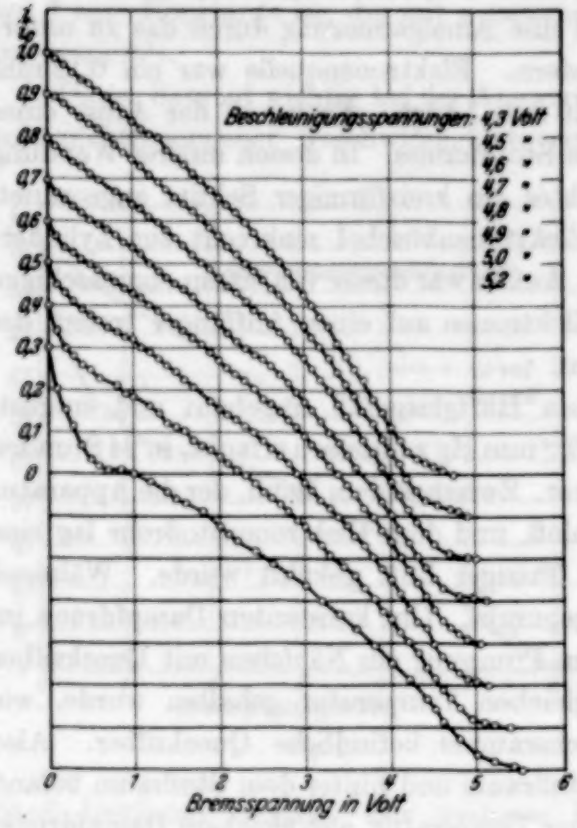


Fig. 2.
Gegenspannungskurven im Hg-Dampf.
Druck 0,0503 mm.

Meßresultate. Um die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen, die in den Stoßraum gelangen, zu untersuchen, wurden zuerst Gegenspannungskurven aufgenommen im Vakuum. Diese Kurven verlaufen alle ähnlich. Es kann also angenommen werden, daß Reflexionen am Auffänger zu vernachlässigen sind. Die Geschwindigkeitsverteilung ist gleich der, die Ramien gefunden hat und besitzt eine Halbwertbreite von etwa 0,8 Volt[1]).

[1]) Ramien, l. c., Fig. 2.

Von den Kurven, die im Quecksilberdampf aufgenommen wurden, sollen einige, die besonders charakteristisch sind, hier wiedergegeben werden. Fig. 2 soll die Veränderung des Kurventyps zeigen beim Auftreten unelastischer Elektronenstöße. Es ist eine Schar von Gegenspannungskurven aufgetragen für Beschleunigungsspannungen von 4,3 bis 5,2 Volt. Die von Fräulein Sponer gefundene Anregung von $1\,^1S_0 - 2\,^3P_0$ konnte nicht nachgewiesen werden, d. h. die Anregungsfunktion von $1\,^1S_0 - 2\,^3P_0$ und von $1\,^1S_0 - 2\,^3P_1$ konnten nicht getrennt werden.

In der zweiten Kurvenschar, in Fig. 3, tritt eine weitere Art unelastischer Stöße auf, die zur Anregung von $2\,^1P$ führen. Die Elektronen geben

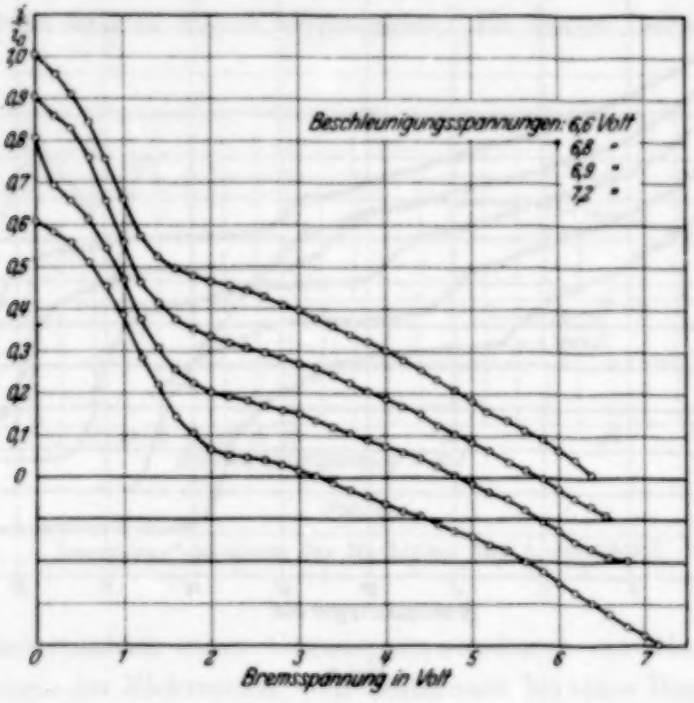


Fig. 3.

Gegenspannungskurven im Hg-Dampf. Druck 0,0344 mm.

6,7 Volt ab. Bereits bei einer Beschleunigungsspannung von 7,3 Volt ist ein derartiger Energieverlust nicht mehr zu beobachten. Daß trotz einer Halbwertbreite der Geschwindigkeitsverteilung von 0,8 Volt eine Anregungsfunktion gemessen wird, die sich über einen derart geringen Voltbereich erstreckt, ist bedingt durch die geringe Anregungswahrscheinlichkeit von $2\,^1P$. Nur im Maximum der Geschwindigkeitsverteilungskurve ist die Zahl der Elektronen, die 6,7 Volt abgeben, genügend groß, um mit der verwendeten Anordnung nachgewiesen werden zu können.

Erst oberhalb 11 Volt zeigen die Gegenspannungskurven wieder einen deutlichen Energieverlust von 6,7 Volt an, wie aus der Fig. 4 zu ersehen ist. Und zwar ist dieses Mal die Häufigkeit einer Energieabgabe von 6,7 Volt bedeutend größer als in der Nähe des kritischen Potentials.

Die Auswertung der Kurven geschieht auf Grund der bereits entwickelten Methode: aus den Gegenspannungskurven, in denen nur elastische

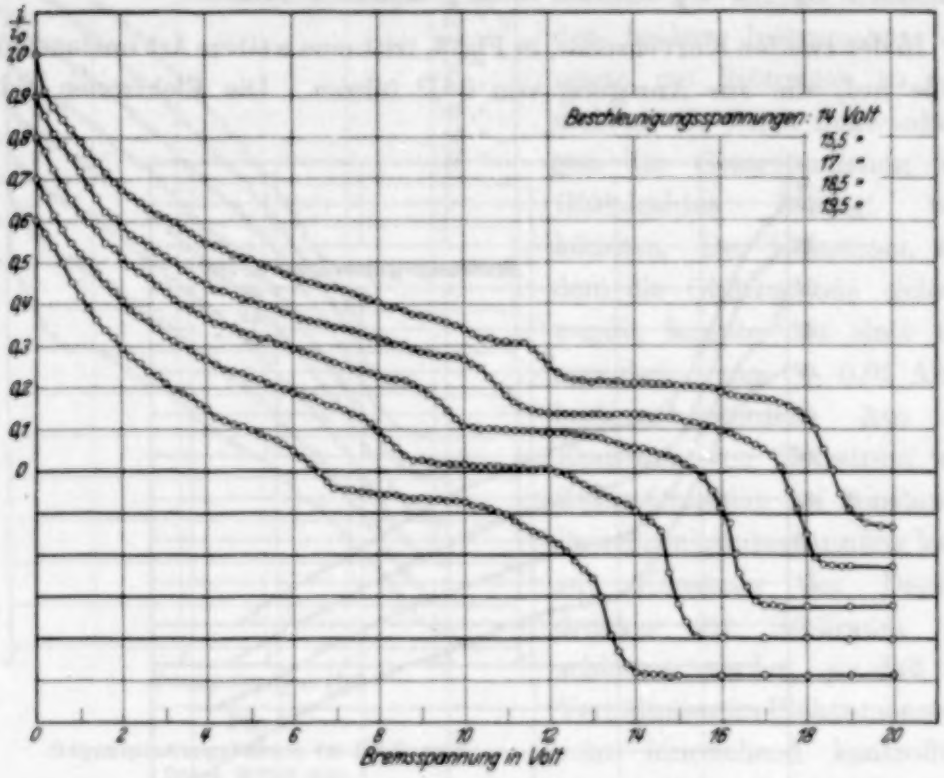


Fig. 4.

Gegenspannungskurven im Hg-Dampf. Druck 0,0206 mm.

Stöße vorkommen, werden durch Abszissenstreckung theoretische Gegenspannungskurven konstruiert zu den Kurven, in denen unelastische Stöße vorkommen. Aus diesen theoretischen Kurven, die rein elastischen Stößen entsprechen, und den experimentellen Kurven wird durch Vergleich der Ordinatenhöhen die Zahl der unelastischen Stöße bestimmt. Auf Grund der Diffusionstheorie von Hertz für langsame Elektronen wird die Zahl der Stöße berechnet, die ein Elektron im Mittel ausführt, wenn es durch den Stoßraum, dessen Dimensionen bekannt sind, hindurchdiffundiert. Sei ν diese Stoßzahl, λ die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Quecksilber-

dampf, r_0 der innere Radius des Stoßraumes, r_a dessen äußerer Radius, dann ist

$$\nu = \frac{3}{4\lambda^2}\left(r_a^2 + r_0^2 - \frac{r_a^2 - r_0^2}{\ln \frac{r_a}{r_0}}\right).$$

Sei δ die Zahl der unelastischen Stöße, so ist

$$\eta = \frac{\delta}{\nu}$$

die gesuchte Stoßausbeute oder Anregungswahrscheinlichkeit. Die so erhaltenen Werte sind in Fig. 5 aufgetragen. Es wurde früher festgestellt,

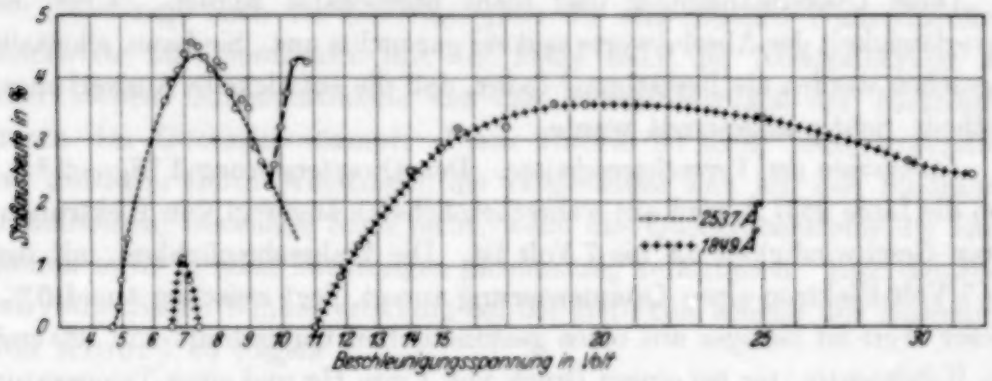


Fig. 5.
Anregungsfunktionen der Hg-Linien 2537 Å und 1849 Å.

daß der Flächeninhalt einer Gegenspannungskurve ein Maß ist für die mittlere Energie der Elektronen. Wir bestimmen bei einer Beschleunigungsspannung, bei der unelastische Stöße vorkommen, durch den Vergleich des Kurveninhaltes der experimentellen Kurve mit dem Inhalt der dazu konstruierten theoretischen Kurve und aus der oben berechneten Zahl der unelastischen Stöße die Flächendifferenz, die einem unelastischen Energieverlust entspricht. Mit diesem Proportionalitätsfaktor kontrollieren wir dann aus den durch mechanische Quadratur erhaltenen Flächendifferenzen die oben berechneten Anregungswahrscheinlichkeiten bzw. den Verlauf der Anregungsfunktion. Außerdem können wir aus diesem Vergleich nachträglich eine Bestätigung der theoretischen Überlegungen entnehmen, auf denen die Auswertung der Gegenspannungskurven beruht. Das Resultat ist zufriedenstellend, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, in der mit I.

die nach der ursprünglichen Methode berechneten Werte bezeichnet sind. Unter II. sind die aus den Flächendifferenzen errechneten Werte angeführt.

Anregungswahrscheinlichkeiten von $2\,^3P_1$.

Beschleunigungsspannung Volt	I %	II %
4,7	0,00	0,00
4,9	0,30	0,50
5	0,76	0,80
5,2	1,44	1,44
5,4	2,43	2,40
6	3,70	3,56
6,4	3,64	3,64
6,6	3,94	4,00
6,8	4,20	4,10
7,0	4,40	4,44

Diese Übereinstimmung darf nicht überschätzt werden. Über die Zuverlässigkeit der Absolutwerte sagt sie gar nichts aus. Sie kann allenfalls angesehen werden als Bestätigung dafür, daß die entwickelte Auswertungsmethode richtig angewandt wurde.

Diskussion der Versuchsergebnisse. Der Quantensprung $1\,^1S_0 - 2\,^3P_1$, also die Linie 2537 Å wird am wahrscheinlichsten angeregt von Elektronen, deren Geschwindigkeit 6,8 bis 7 Volt ist. Die Wahrscheinlichkeit, mit der ein 7 Volt-Elektron einen Quantensprung anregt, liegt zwischen 4 und 5%. Dieser Wert ist bezogen auf einen gaskinetischen Querschnitt von 100 cm^2 pro Kubikzentimeter bei einem Druck von 1 *mm* Hg und einer Temperatur von 0° C. Die Anregungswahrscheinlichkeit der Quantensprünge $1\,^1S_0 - 2\,^3P_2$ und $1\,^1S_0 - 2\,^3P_1$ konnten nicht getrennt werden und überlagern sich zwischen 5,4 und 6 Volt. Bei 9,8 Volt setzt für 2537 Å ein neuer Anstieg der Anregungsfunktion ein, der von Elektronen herrührt, die Gelegenheit hatten, zweimal 4,9 Volt abzugeben. Die Anregungswahrscheinlichkeit beim Einzelstoß verläuft in diesem Punkte stetig.

Die Anregungsfunktion von $1\,^1S_0 - 2\,^1P$ (1849 Å) besitzt zwei anscheinend getrennte Zweige. Der eine unmittelbar in der Nähe des kritischen Potentials erreicht ein Maximum zwischen 6,9 und 7 Volt. In diesem Punkte ist die Anregungswahrscheinlichkeit etwa 1%. Dieser Wert ist eher zu groß als zu klein und ist weit unsicherer als die Angaben für $1\,^1S_0 - 2\,^3P_1$, weil die Konkurrenz zwischen den verschiedenen Quantensprüngen Korrekturen erforderlich macht, die die Zuverlässigkeit des Endresultates beeinträchtigen.

Bei einer Beschleunigungsspannung von 11 Volt beginnt die Anregung von 1849 Å wieder einzusetzen, und zwar jetzt bedeutend intensiver als

im ersten Zweig. Zwischen 18 und 20 Volt liegt hier ein Maximum der Anregungswahrscheinlichkeit, hinter dem die Kurve langsam abfällt. Bei 40 Volt ist die Anregungswahrscheinlichkeit rund auf die Hälfte des maximalen Wertes gefallen.

Die Anregungsfunktion von $1\,^1S_0 - 2\,^3P_2$ besitzt ein Maximum in der Nähe des kritischen Potentials. Schätzungsweise ist die Anregungswahrscheinlichkeit dieses Quantensprunges etwas größer als die von $1\,^1S_0 - 2\,^1P$. Quantitative Angaben können nicht gemacht werden, weil 5,4 und 4,9 Volt-Sprung nicht getrennt werden können.

Die Terme mit einer Anregungsspannung höher als 6,8 Volt werden nur sehr schwach angeregt. Genaue Zahlenangaben für die Anregungswahrscheinlichkeiten lassen sich nicht mehr machen. Diese liegen anscheinend alle unter 1%.

Die Frage nach der Zuverlässigkeit der angegebenen Wahrscheinlichkeitswerte fällt zusammen mit der Frage nach der Anwendbarkeit der Hertzschen Diffusionstheorie auf den Diffusionsprozeß der Elektronen durch den Quecksilberdampf. Diese Theorie ist nicht mehr anwendbar bei mittleren freien Weglängen, die vergleichbar sind mit den Stoßraumdimensionen, besonders dann nicht, wenn die Quecksilberatome die Elektronen nicht in allen Richtungen gleichmäßig reflektieren. Eine derartige unsymmetrische Winkelverteilung bei der Reflexion scheint aus Messungen von Arnot[1]) zu folgen.

Wenn der Dampfdruck jedoch so gewählt wird, daß die Elektronen nach dem ersten Stoß nur geringe Aussicht haben auf die Stoßraumbegrenzung zu gelangen, kann die Wirkung einer anormalen Streuung durch weitere Stöße aufgehoben werden. Wählt man den Quecksilberdampfdruck zu hoch, so muß man zu hohen Gesamtemissionen übergehen, um genügend Elektronen auf den Auffänger zu bekommen. Dabei besteht die Gefahr, daß die Messungen durch Raumladungen gestört werden. Bei zu hohen Dampfdrucken können auch Zusammenstöße in dem Gebiet zwischen dem Stoßraum und dem Auffänger, also im Bremsfeld, so häufig werden, daß sie die Resultate beeinträchtigen. Aus diesen Gründen wurde bei Temperaturen zwischen 55 und 65° C gearbeitet. Die Resultate der einzelnen Meßreihen stimmen in einem Bereich von 10% untereinander überein.

Die Angaben für den Übergang von $1\,^1S_0 - 2\,^3P_1$ stimmen qualitativ und quantitativ überein mit den Ergebnissen von Frl. Sponer[2]), wenn

[1]) F. L. Arnot, Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 661, 1931.
[2]) H. Sponer, l. c.

man ihre Messungen auf Grund der Hertzschen Diffusionstheorie auswertet. Eine qualitative Übereinstimmung der Anregungsfunktionen besteht auch mit der von Bricout[1]), eine Anregungswahrscheinlichkeit von 97% ist jedoch sicher um Größenordnungen zu hoch. Diese ist wahrscheinlich bedingt durch die Schwierigkeit und Unsicherheit der Auswertung seiner optischen Resultate. Für 1849 Å gibt Brattain[2]) eine Anregungswahrscheinlichkeit zwischen 3 und 20% der wahren Stöße im Maximum des ersten Zweiges der Anregungsfunktion bei 6,9 Volt. Dieser Wert ist im Vergleich zu dem hier angegebenen Wert von 1% zu groß. Gegen das Verfahren von Brattain könnte man geltend machen, daß er den Stoßraum aus Kupfer gebaut hatte, das er mit Ruß überzog. Wenn das Kupfer auch nur in geringem Grade amalgamiert ist, kann der Dampfdruck und damit die Stoßzahl nicht mehr mit Sicherheit angegeben werden. Ferner wird bei extrem kleinen Quecksilberdrucken gearbeitet (freie Weglänge vergleichbar mit Stoßraumdimensionen), so daß die Möglichkeit besteht, daß Störungen auftreten durch Elektronen, die an den im Auffänger vorhandenen Atomen unter großen Winkeln reflektiert wurden. Immerhin sprechen gerade die Resultate Brattains für die hier gemessene Beziehung zwischen der Anregungswahrscheinlichkeit von $1\,^1S_0 - 2\,^3P_1$ und $1\,^1S_0 - 2\,^1P$: bei einer Bremsspannung von 0,1 Volt zwischen Auffänger und Stoßraum wird der Bruchteil der unelastisch stoßenden Elektronen für verschiedene Beschleunigungsspannungen zwischen 4 und 7 Volt bestimmt[2]). Aus diesen Messungen folgt, daß bei einer Beschleunigungsspannung von 5 Volt die Ausbeute von 2537 Å von der gleichen Größenordnung ist wie die Ausbeute von 1849 Å bei einer Beschleunigungsspannung von 6,9 Volt. Wenn die Resultate Brattains quantitativ richtig wären, müßte demnach 2537 Å von 5 Volt-Elektronen mit einer Wahrscheinlichkeit von etwa 5% angeregt werden. Dann müßte 2537 Å im Maximum der Anregungsfunktion mit einer Wahrscheinlichkeit von wenigstens 40% angeregt werden. Bei den in dieser

---

[1]) P. Bricout, l. c. Bei Bricout selber steht die Bemerkung, daß seine Resultate mit denen von Frl. Sponer übereinstimmen. Dabei unterläuft ihm anscheinend der Irrtum, seine Anregungswahrscheinlichkeiten zu vergleichen mit den Zahlen, die Frl. Sponer angibt für die Prozentzahl der Elektronen, die beim Durchgang durch den Stoßraum unelastisch stoßen.

Auch Darrow (l. c. S. 106, Anm. 19) will eine Übereinstimmung mit den Resultaten von Frl. Sponer konstruieren. Die Tatsache, daß Bricout schreibt (l. c. S. 109) „la probabilité d'émission d'un quantum de radiation 2536 à la suite d'un choc entre un atom neutre et un électron de potentiel égal à 6,5 Volt est donc 0,97" erübrigt einen derartigen Versuch, denn nach Frl. Sponer ist dieser Wert etwa 0,03—0,04.

[2]) Vgl. W. H. Brattain, l. c., Fig. 2, S. 479.

Arbeit verwendeten Dampfdrucken dürfte dann kein Elektron auf den Auffänger gelangen, das nicht unelastisch gestoßen hat. Die Beobachtung zeigt, daß auch bei Dampfdrucken, bei denen die mittlere freie Weglänge der Elektronen etwa fünfmal kleiner ist als der Stoßraumradius noch Elektronen auf den Auffänger gelangen, die nur elastisch gestoßen haben.

In einer Arbeit von Whitney[1]) ist die Anregungsfunktion von 2537 und 1849 Å bestimmt durch magnetische Geschwindigkeitsanalyse der Elektronen, die den Stoßraum verlassen. Der Verlauf dieser Anregungsfunktionen stimmt befriedigend mit dem hier gefundenen überein, bis auf kleine Elektronengeschwindigkeiten, bei denen für 1849 Å eine hier nicht beobachtete Feinstruktur gefunden worden ist. Nach den eigenen Messungen ist nur das erste der von Whitney gefundene Nebenmaxima reell.

Der Verlauf der Anregungsfunktion von $1\,^1S_0 - 2\,^3P_1$ und $1\,^1S_0 - 2\,^1P$ beim Hg-Atom scheint damit sichergestellt. Die Unstimmigkeiten, die in bezug auf die Anregungsfunktion von $2\,^1P$ bestanden, können als geklärt angesehen werden durch die Beobachtung, daß für diesen Term ein Doppelmaximum der Anregungsfunktion vorliegt. Dieser Typ einer zusammengesetzten Anregungsfunktion ist zu unterscheiden von zusammengesetzten Anregungsfunktionen von Spektral*linien*, die wenigstens zum Teil durch sekundäre Anregung bedingt sind.

Zur Deutung der hier gefundenen Anregungsverhältnisse nehmen wir an, daß es zwei Möglichkeiten gibt, einen Spektral*term* durch Elektronenstoß anzuregen:

a) Anregung durch Elektronenaustausch bzw. kompliziertere Veränderungen des Elektronensystems des gestoßenen Atoms.

b) Erregung einfacher Dipolschwingungen im Atom durch das Passieren des Elektrons.

a) Ist die Energie des stoßenden Elektrons gleich oder wenig größer als der Energiebetrag, der zur Anregung eines Terms notwendig ist, so ist die Stoßdauer relativ groß. Diese Bedingung ermöglicht Elektronenaustausch und eventuelle Anregung von höheren Momenten oder kompliziertere Veränderungen des getroffenen Atoms. Diese Art der Anregung ist somit nicht auf optisch erlaubte Übergänge beschränkt, sondern tritt auch für die sogenannten verbotenen Übergänge und Interkombinationen ein. Bei einigen verbotenen Übergängen handelt es sich um Anregung von Quadrupolmomenten, bei anderen um Spinaustausch.

---

[1]) J. D. Whitney, l. c.

Es ist in diesem Zusammenhang bemerkenswert und schon früher betont, daß die direkte Anregung von metastabilen Termen vom Grundzustand aus eine äußerst schmale Anregungsfunktion haben[1]). Auch die Beobachtungen von Ritschl[2]), der die Anregung durch langsame Elektronen im elektrischen Vakuumofen untersucht, lassen sich qualitativ von diesem Gesichtspunkte aus verstehen.

b) Eine weitere Möglichkeit der Anregung eines Quantensprungs besteht in der rein elektrischen Störung des Elektronensystems des gestoßenen Atoms durch das stoßende Elektron. Diese Störungen können aufgefaßt werden als Dipolschwingungen des gestoßenen Atoms. Ein derartiger Prozeß ist vielfach theoretisch behandelt worden. Klassisch kann er ganz analog aufgefaßt werden wie der Vorgang der Ionisierung durch Elektronenstoß in der Theorie von J. J. Thomson und Niels Bohr. Quantenmechanisch sind diese Anregungsprozesse von M. Born, Bethe und anderen behandelt worden[3]). Diese Theorien sind quantitativ im allgemeinen nur durchgeführt für Elektronengeschwindigkeiten, die wesentlich größer sind als die hier benutzten. Für kleine Elektronengeschwindigkeiten berechnet Penney[4]) die Ausbeutekurven für einige Hg-Terme. Diese Kurven entsprechen nicht ganz den experimentellen Ergebnissen, insbesondere nicht in bezug auf die Ausbeuteverhältnisse für die einzelnen Terme. Der qualitative Verlauf dürfte jedoch im wesentlichen als richtig angenommen werden, wenn man berücksichtigt, daß in den Penneyschen Kurven nur der unter b) beschriebene Anregungsvorgang berücksichtigt ist.

Zusammenfassung.

1. Durch Geschwindigkeitsanalyse im elektrostatischen Gegenfeld wird der Energieverlust bestimmt, den ein Elektronenstrahl bekannter, möglichst einheitlicher Anfangsgeschwindigkeit erfährt beim Durchgang durch Quecksilberdampf bekannter Dichte.

2. Aus der so bestimmten Zahl unelastischer Elektronenstöße und der nach der Diffusionstheorie von G. Hertz berechneten Zahl der Stöße, die ein Elektron beim Durchlaufen des Stoßraumes insgesamt erfährt, wird die Stoßausbeute bzw. die Anregungswahrscheinlichkeit eines Quantensprungs bestimmt.

---

[1]) Vgl. Sponer, l. c.; Franck-Jordan, l. c. S. 173.

[2]) R. Ritschl, Ann. d. Phys. (5) **13**, 337, 1932.

[3]) Vgl. die zusammenfassende Darstellung bei E. U. Condon und P. M. Morse, Rev. of mod. Phys. **3**, 43, 1931; **4**, 577, 1932.

[4]) W. G. Penney, Phys. Rev. **39**, 467, 1932.

3. Für die einzelnen Quantensprünge werden diese Anregungswahrscheinlichkeiten als Funktion der Elektronenenergie dargestellt.

4. Der Quantensprung $1\,^1S_0 - 2\,^3P_1$ wird am häufigsten angeregt von Elektronen, deren Geschwindigkeit zwischen 6,8 und 7 Volt liegt. Die Anregungswahrscheinlichkeit ist hier 4 bis 5% der gaskinetischen Stöße.

Der Quantensprung $1\,^1S_0 - 2\,^1P$ besitzt eine Anregungsfunktion, die aus zwei Zweigen besteht: im ersten Zweige liegt das Maximum etwa bei 7 Volt. Die Kurve fällt sehr steil wieder ab. Der zweite Zweig erreicht zwischen 18 und 20 Volt sein Maximum. Die Anregungswahrscheinlichkeiten sind: im ersten Maximum etwa 1%, im zweiten etwa 3%.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Franck möchte ich auch an dieser Stelle herzlich danken für die Anregung zu dieser Arbeit und ihre wohlwollende Förderung. Frl. Prof. Sponer und den Herren Assistenten des Instituts sowie Herrn Dr. Ramien danke ich für manchen wertvollen Rat.

Göttingen, II. Physikalisches Institut, 13. Mai 1933.

Photographisch-photometrische Methode zur Messung der Absorption von Lösungen im Sichtbaren.

Von **Friedrich Wilhelm Beyer** in Münster (Westf.).

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Mai 1933.)

Mit Hilfe einer photographisch-photometrischen Methode, die ein kontinuierliches Spektrum, zur Lichtschwächung den rotierenden Sektor benutzt und bei der die Schwärzungsgleichheit im Vergleichs- und Absorptionsspektrum mikrophotometrisch festgestellt wird, werden die Absorptionsspektren von zwei Kobaltkomplexsalzen im Sichtbaren gemessen und die in der Literatur darüber gefundenen Werte diskutiert.

In einer Arbeit von R. Samuel[1]) wird eine neue Methode zur Photometrierung von Lösungen im Ultraviolett und im Sichtbaren beschrieben, die als eine Kombination der Methoden von Henri und Schaefer angesehen ist. Es werden mit Hilfe einer im Ultraviolett und Sichtbaren kontinuierliche Spektren liefernden Lichtquelle Zwillingsspektren von Lösung und Lösungsmittel erzeugt, deren Belichtungszeiten sich wie 10 : 1 verhalten. Die Wellenlängen gleicher Schwärzung werden visuell festgestellt.

Die ungewöhnlichen und von der meist auftretenden Form erheblich abweichenden Absorptionskurven besonders der beiden Kobaltkomplexsalze Hexamminkobaltichlorid und Triäthylendiamminkobaltichlorid führten zu einer Wiederholung der Messungen mit einer weiter unten beschriebenen, photographischen Methode.

Besonders auffallend und befremdlich war die Tatsache, daß die Messung des ersten der beiden genannten Kobaltsalze durch R. Samuel eine wesentlich andere Absorptionskurve ergab als die früher von Luther und Nikolopulos[2]) mit Hilfe des Spektralphotometers von König-Martens erhaltene, die freilich in der Arbeit von R. Samuel auch keine Erwähnung fand.

Bei der Methode des König-Martensschen Spektralphotometers verwendet man entweder monochromatisches Licht oder solches mit einem kontinuierlichen Spektrum. Da im ersten Falle nur bestimmte Wellenlängen (z. B. Hg-Linien) zur Verfügung stehen, im zweiten Falle aber durch die Breite des Spaltes eine oft erhebliche Unsicherheit der Wellenlänge in die Messung hineingebracht wird, lag die Möglichkeit vor, daß bei der Messung am König-Martensschen Spektralphotometer schmale Banden

[1]) R. Samuel, ZS. f. Phys. **70**, 43, 1931.

[2]) R. Luther u. A. Nikolopulos, ZS. f. phys. Chem. **82**, 361, 1913.

und Knicke in den Absorptionskurven, wie sie bei R. Samuel als sogenannte Nebenmaxima auftreten, nicht aufgefunden waren.

Zunächst wurde eine genaue Messung des Hexamminkobaltichlorids nach der König-Martensschen Spektralphotometermethode durchgeführt.

Die Messung geschah in der üblichen Weise[1]). Als Lichtquelle diente eine Quecksilberamalgambogenlampe. Auch bei den weniger intensiven Spektrallinien konnte ziemlich exakt gemessen werden, da wegen des diskontinuierlichen Spektrums eine etwas größere Spaltbreite benutzt werden konnte als bei einer Lichtquelle mit kontinuierlichem Spektrum. Bei letzterer beträgt nämlich nach Luther und Nikolopulos[2]) bei engster Spaltbreite das jeweils im Okular sichtbare Wellenlängengebiet schon bis zu 4 mμ, so daß dadurch eine wesentlich größere Ungenauigkeit in die Bestimmung des Absorptionskoeffizienten gebracht würde.

Beobachtet wurde bei den genau definierten Wellenlängen von 546,1, 491,6, 481,1, 467,9, 435,8, 407,8 mμ und den Schichtdicken von 1, 2, 5, 12 cm.

Wie die Wertetabelle und die am Schlusse angegebenen Kurven zeigen, stimmen die von mir am König-Martensschen Spektralphotometer gefundenen Werte praktisch, d. h. bis auf Meßungenauigkeiten, die schon Luther und Nikolopulos[2]) in ihrer Arbeit erwähnten, vollkommen mit diesen Literaturwerten von 1913 überein.

Ganz analog wurde die Kurve des Triäthylendiamminkobaltichlorids nachgemessen. Auch hier gelangte R. Samuel, noch auffallender als beim Hexamminsalz, zu einer unwahrscheinlichen, außergewöhnlichen Kurvenform, in der er zwei Hauptmaxima und ein Nebenmaximum fand. Eine Messung der Absorptionskurve dieses Salzes habe ich in der Literatur bisher nicht nachweisen können.

Es ergab sich eine ganz ähnliche Kurve wie beim Hexamminsalz (vgl. weiter unten), in der bisher bekannten und gewöhnlichen Form mit *einem* Maximum und einer starken Verlagerung desselben (s. Fig. 2, weiter unten).

Die erheblichen Differenzen dieser nach der König-Martensschen Methode gefundenen Kurven gegenüber den von Samuel veröffentlichten und die Notwendigkeit, auch schmale Banden zu erfassen, ließen die im folgenden kurz angegebene Meßmethode entstehen, die in diesem Falle als eine Ergänzung der König-Martensschen Spektralphotometermethode angesehen werden kann.

---

[1]) F. F. Martens u. F. Grünbaum, Ann. d. Phys. (4) **12**, 984, 1903; F. Grünbaum, Dissertation Berlin 1902.

[2]) R. Luther u. A. Nikolopulos, ZS. f. phys. Chem. **82**, 361, 1913.

Der molare Extinktionskoeffizient ε ist definiert durch die Formel:

$$I_0 = I \cdot 10^{\varepsilon c d};$$

Darin bedeutet:

I_0 die Intensität des in die Lösung eindringenden,
I die Intensität des durch die Lösung hindurchgegangenen Lichtes,
c die molare Konzentration der Lösung und
d die Schichtdicke derselben in Zentimeter.

Trägt man die Molarextinktionen als Funktion der Wellenlänge auf, so ergibt sich die Absorptionskurve der betreffenden Lösung. Die Kurven sind nach dem heute meist üblichen Verfahren so gezeichnet, daß nicht die Molarextinktionen, sondern die dekadischen Logarithmen der Molarextinktionen als Funktion der Wellenlänge graphisch aufgetragen wurden.

Unsere Methode zur Messung der Absorption von Lösungen und Flüssigkeiten im Sichtbaren ist wie die Samuelsche eine photographische und verwendet zur Lichtschwächung den rotierenden Sektor, und zwar sowohl im Strahlengang der Lösung als auch des Lösungsmittels.

Sie ist im wesentlichen gegeben durch das folgende Schema (Fig. 1):

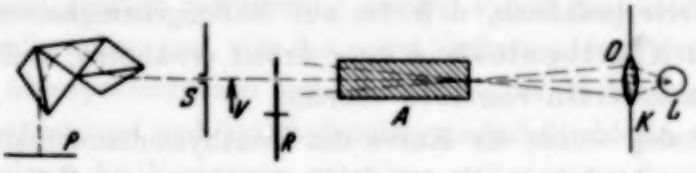


Fig. 1.

Das Licht der Lichtquelle L gelangte unter Zwischenschaltung eines Abblendeschirmes (einer möglichst großen Wand) mit einer Öffnung O und einer Sammellinse K, die ein Bild der Lichtquelle auf der ihr zugewandten Seite des Absorptionsgefäßes A entwarf, in dieses hinein. Die Absorptionsgefäße bestanden aus Röhren, die an den Enden mit Platten verschlossen waren (ähnlich wie sie am Photometer nach König-Martens benutzt werden). Sie waren so in die Apparatur eingebaut, daß sie leicht auswechselbar waren und schnell und bequem durch solche anderer Schichtdicke ersetzt werden konnten. Die benutzten Schichtdicken betrugen 1, 2, 3, 5 und 10 cm.

Durch A fiel das Licht hindurch und traf, nachdem es durch den rotierenden Sektor R entsprechend geschwächt war, auf den Spalt S des Spektrographen. Zwischen Sektor und Spalt befand sich ein Verschluß V zur Erzielung exakterer Belichtungszeiten. Endlich gelangte der dispergierte Strahl bei P auf die photographische Platte der Kamera des Spektrographen.

Zunächst bildeten die Sensibilisierungsbanden, die Empfindlichkeitsminima, der jeweils benutzten photographischen Platten eine nicht unwesentliche Schwierigkeit. Deshalb ging den eigentlichen Messungen voraus eine allgemeine Untersuchung der photographischen Platten auf ihre Sensibilisierungsbanden hin. Es konnte nicht im voraus bestimmt werden, ob innerhalb der Sensibilisierungsbanden die Plattenschwärzung nicht plötzlich außerhalb des Bereiches der normalen Plattenschwärzung zu liegen kam. Zu diesem Zweck wurde mit den hauptsächlich in Frage kommenden Platten (Silbereosin-Perutz, Superpan-Agfa, Color-Westendorp & Wehner, Perorto-Perutz) das Spektrum eines Auerbrenners und einer Nernstlampe aufgenommen. Von diesen Platten wurden mit Hilfe des weiter unten beschriebenen Mikrophotometers nach Moll die entsprechenden Schwärzungskurven hergestellt, die genau erkennen ließen, in welchem Wellenlängenbereich die stark ausgeprägten Sensibilisierungsbanden der betreffenden Platte lagen. Bei dieser Untersuchung ergab sich etwa folgende Übersicht:

Plattensorte	Sensibilisierungsbanden
Silbereosin	475—545 Minimum bei etwa 494 mμ
Superpan	480—570 „ „ „ 506 „
Color	480—570 „ „ „ 502 „
Perorto	470—560 „ „ „ 497 „

Für die späteren Messungen wurde ausschließlich die Colorplatte von Westendorp & Wehner benutzt, da sie hinsichtlich sowohl ihrer Sensibilisierungsbanden als auch ihrer am weitesten ins Blau gehenden Empfindlichkeit am zweckmäßigsten schien.

Von einem Einfluß der Sensibilisierungsbanden auf die vorliegenden Messungen kann nicht die Rede sein. Einmal lagen die kritischen Stellen der Kurven, namentlich die Maxima und die kurzwelligen Äste, außerhalb der Empfindlichkeitsminima; zudem ließ sich ein Einfluß über die Genauigkeitsgrenze hinaus auch für die Punkte der Kurven, die schon im Bereich der Sensibilisierungsbanden auftraten, nicht sicher feststellen.

Als Lichtquelle diente anfangs bei den Messungen ein Nernstbrenner (Nernst-Glüh-Stäbchen auf passendem Sockel), der für die exakten Messungen mit einer Akkumulatorenbatterie von 110 Volt gespeist wurde. Für den Hauptteil der Arbeit und die endgültigen Messungen dagegen erwies sich als ebenso brauchbar, aber bequemer die von Philips' Glühlampenfabriken, Holland, in den Handel gebrachte Glühlampe (4 Volt, 2,6 Amp.). Vor allem zeigte sich bei ihr eine weit ins Blaue gehende Lichtemission und eine über das ganze sichtbare Wellenlängengebiet reichende, nahezu gleiche

Plattenschwärzung, so daß sie für den Bereich der Absorptionskurven der beiden Kobaltsalze sehr gute Dienste leistete.

Die Aufnahme von Lösungsspektrum und Vergleichsspektrum (reines Lösungsmittelspektrum) erfolgte bei dieser mit völlig konstanter Lichtquelle arbeitenden Methode zeitlich nacheinander mit jeweils gleicher Expositionszeit für Lösungs- und Lösungsmittelspektrum.

Um den etwa auftretenden Intermittenzeffekt[1]) auf der photographischen Platte möglichst auszuschalten, wurde der durch einen Elektromotor angetriebene rotierende Sektor sowohl zur Schwächung des durch die Lösung als auch zur Schwächung des durch das Lösungsmittel hindurchgehenden Lichtstrahles benutzt.

Das Verhältnis der benutzten Sektoröffnungen betrug je nach Bedarf $^1/_{20}$, $^1/_{10}$, $^1/_5$, $^1/_4$.

Bei der Auswertung der photographischen Platten handelte es sich im wesentlichen um die Bestimmung der Punkte gleicher Plattenschwärzung in den Spektren von Lösung und Lösungsmittel, dazu wurden zusammengehörige Spektren jeweils aneinanderliegend photographiert.

Die Bestimmung dieser Punkte gleicher Plattenschwärzung erfolgte mit Hilfe eines Mikrophotometers (Mollsches Registriermikrophotometer, Modell B) von der Instrumentenfabrik Kipp & Zonen, Holland, das als bekannt vorausgesetzt wird. Die beiden zusammengehörigen Schwärzungskurven von Lösung und reinem Lösungsmittel bei gleicher Belichtungszeit, gleicher Schichtdicke und Konzentration, aber verschieden großer Sektoröffnung wurden auf das gleiche photographische Papier übertragen. Man konnte nun die Wellenlänge der Punkte gleicher Schwärzung bestimmen, d. h. der Punkte, in denen sich jeweils ein Paar zusammengehöriger Kurven (Lösung und Lösungsmittel) überschnitt. Als Markierung einer festen, bekannten Wellenlänge diente das zwischen die Spektren photographierte Linienspektrum des Heliums, dessen 447,1 mμ-Linie benutzt wurde. In den Photogrammen zeigte sich diese durch einen scharfen, momentanen Ausschlag des Mikrophotometergalvanometers. Der Abstand der Überschneidungspunkte dieser Schwärzungskurven von der Heliummarkierungslinie wurde auf ein Dispersionsphotogramm (Linienphotogramm bekannter He-, Hg-, K-, H-Linien) übertragen und so die betreffende Wellenlänge interpoliert.

Als Spektrograph diente ein Glasspektrograph mit konstanter Ablenkung von der Firma Franz Schmidt & Haensch, Berlin. Dieser Apparat

[1]) A. E. Weber, Ann. d. Phys. **45**, 801, 1914; außerdem vgl. Literaturangabe: Handb. d. Phys., Bd. XIX, S. 631, 632.

erzeugte (mit einer Totaldispersion von 6° 30′ für die Wellenlängen 795 und 394 mμ) auf den photographischen Platten Spektren von etwa 4,5 cm Länge. Die Übersetzung des Mikrophotometers betrug 1 : 5,3. Infolgedessen bekam man Schwärzungskurven auf den Photogrammen bis zu einer Länge von 25 bis 30 cm, so daß auch hier eine exakte Messung der Wellenlänge möglich war.

Die König-Martenssche Spektralphotometermethode lieferte die in den folgenden Tabellen 1 und 2 wiedergegebenen Werte der dekadischen Logarithmen der Molarextinktionen in Abhängigkeit von der Wellenlänge:

Tabelle 1.

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$.

λ	log ε
546,1	0,69
524,0	1,25
481,1	1,706
435,8	1,44
405,0	0,91

Tabelle 2.

$[Co(NH_2C_2H_4NH_2)_3]Cl_3$.

λ	log ε
546,1	0,503
491,6	1,66
481,1	1,79
467,9	1,83
435,8	1,68
407,8	1,17

Diese Werte waren als Kontrolle für die Zuverlässigkeit der nach der photographischen Methode gefundenen, in Tabelle 3 und 4 angegebenen Werte bestimmt.

Tabelle 3.

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$.

λ	log ε
529,0	1,12
508,4	1,49
504,9	1,54
496,0	1,62
492,8	1,65
491,6	1,658
473,8	1,73
459,6	1,66
456,6	1,665
451,6	1,617
446,0	1,53
444,1	1,52
439,2	1,48
428,1	1,32

Tabelle 4.

$[Co(NH_2C_2H_4NH_2)_3]Cl_3$.

λ	log ε	λ	log ε
522,6	1,12	452,1	1,80
520,7	1,19	440,2	1,71
515,6	1,30	436,6	1,65
515,6	1,35	432,7	1,62
503,6	1,52	428,7	1,55
502,0	1,52	426,7	1,52
496,9	1,62	423,0	1,49
495,6	1,62	418,9	1,37
489,2	1,7	415,3	1,30
478,7	1,81	413,0	1,29
477,4	1,82	410,2	1,21
455,1	1,81	409,5	1,16

Die graphische Darstellung dieser Abhängigkeit der Molarextinktionen von den Wellenlängen ergab Fig. 2.

Die nach der König-Martensschen Methode gemessene Kurve fällt jeweils mit der zugehörigen photographisch-photometrisch bestimmten zusammen. Die ausgezogenen Kurven sind die des Hexamminkobaltichlorids, die punktierten die des Triäthylendiamminkobaltichlorids.

Die Koinzidenz der nach König-Martens und nach der photographischen Methode mit dem rotierenden Sektor neu nachgemessenen Kurven liegt auf der Hand. Die Abweichungen von der von R. Samuel angegebenen Kurve sind sehr groß. Es treten mittlere Differenzen in den Wellenlängen von 200 u. m. Å und dazu eine gewaltige Verlagerung der Maxima, wie sie das Diagramm zeigt, auf.

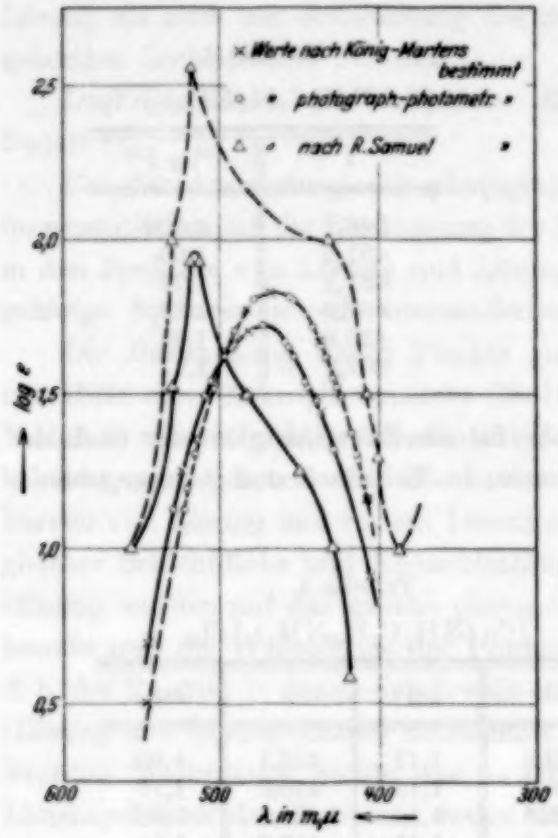


Fig. 2.

Von den Nebenmaxima, die R. Samuel beim Hexamminsalz bei $\lambda = 530$ und $\lambda = 455$ mμ und beim Triäthylendiamminsalz bei $\lambda = 530$ mμ (im Sichtbaren) feststellte, läßt die Messung nach der neuen Methode nichts erkennen. Zum mindesten liegen die kleinen Schwankungen und Abweichungen der Punkte von der glatten Kurvenform innerhalb der Meßungenauigkeiten und dürfen daher nicht berücksichtigt werden.

Wie die Übereinstimmung der nach der neuen Methode gemessenen Kurven mit denen von Luther und Nikolopulos und von mir am König-Martensschen Spektralphotometer gefundenen Kurven zeigt, ist die Methode mit dem rotierenden Sektor hinreichend genau, um zu quantitativen Messungen Verwendung zu finden.

Die Hauptfehlerquelle bilden die Schwärzungskurven, die sich flach überschneiden. Denn dann wird die Wellenlängenbestimmung unter Umständen recht ungenau. Derartige Messungen wurden darum grundsätzlich nicht zur Auswertung herangezogen, sondern mit anderen, vorteilhafteren

Versuchsbedingungen (Sektorverhältnis, Schichtdicke, Molarkonzentration) wiederholt.

Eine sicherlich sehr unwesentliche Fehlerquelle scheint in dem Temperaturausgleich der Thermozelle des Mikrophotometers mit der Umgebung vorzuliegen. Es stellte sich heraus, daß bei kühlerer Umgebung (im Winter) die Photometerkurven sehr viel exakter verliefen als bei wärmerer Außenluft (im Sommer) — wahrscheinlich wegen des schnelleren und daher besseren Temperaturausgleichs. Genauere Untersuchungen liegen hierüber nicht vor. Die so beeinträchtigten Messungen wurden ebenfalls unter den günstigeren Bedingungen wiederholt.

Eine Diskussion über die bei den Messungen Samuels vorgekommenen beträchtlichen methodischen Fehler möge hier unterbleiben; eine große Unsicherheit scheint dadurch bedingt zu sein, daß es äußerst schwierig ist, Punkte gleicher Schwärzung in zwei Spektren mit völlig kontinuierlichem Untergrund durch bloße visuelle Betrachtung genau festzustellen, besonders bei kleiner Dispersion.

In Verbindung mit Messungen am Spektralphotometer von König-Martens soll diese Methode zur Erforschung feinerer Konstitutionsprobleme bei gewissen Wernerschen Komplexen verwendet werden.

Die Präparate wurden bis zur optischen Konstanz umkristallisiert. Bei beiden Meßmethoden (bei der photographischen, wie auch bei der nach König-Martens) wurden wässerige Lösungen der Salze benutzt, in Konzentrationen von 0,015 bis 0,002 mol. Das Beersche Gesetz ist für diese Salze genau erfüllt.

Die Messungen sind auf Veranlassung von Herrn Professor H. Ley im hiesigen Institut ausgeführt worden.

Münster, Chemisches Institut der Universität.

(Mitteilung aus dem Elektrophysikalischen Laboratorium des Elektrotechnischen Instituts der Technischen Hochschule München.)

Über den Gasdurchbruch bei Normaldruck.

Von **J. J. Sämmer** in München.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Mai 1933.)

Es wird gezeigt: A. wie das Gas durch Elektronen in der Form eines Fadens (Kanals) zum Glühen gebracht wird, B. das Vorwachsen dieses glühenden Fadens zur Kathode, C. warum die Entladungserscheinung auf einen engen Kanal konzentriert ist.

A. Die stielartige Form des elektrischen Funkens und vor allem die kurzen Zeiten, die nach stoßartig angelegter Spannung bereits zu Durchbruchserscheinungen führen, legen den Gedanken nahe, daß der Entladungsmechanismus nur durch ein Elektron ausgelöst wird. Bei normalem Druck und Temperatur, mit denen wir ausschließlich rechnen wollen, bestehen die Durchbruchserscheinungen hauptsächlich aus einem Spannungsabfall infolge der verhältnismäßig großen Energieaufnahme der Funkenstrecke und in der Leuchterscheinung, die als Funke (Blitz) bekannt ist.

Es soll nun hier versucht werden, auf Grund der Stoßionisationsgesetze den Verlauf der Dinge in unserer Entladungsstrecke zu verfolgen, wenn bei Beginn nur ein Elektron vorhanden ist. Dabei richten wir unser Hauptaugenmerk vor allem darauf, ob es trotz der Expansion durch die Abstoßungskräfte (Querfeldstärke) dem aus dem Primärelektron entstandenen Elektron gelingt, das Gas auf Glühtemperatur zu bringen[1]). Wegen der großen Kompliziertheit der Vorgänge legen wir aber eine schematische, nur auf das Wesentliche eingehende Betrachtungsweise zugrunde, um wenigstens einige Möglichkeiten diskutieren zu können.

Benutzt wird wieder das zunächst homogene Feld des ebenen Kondensators. In diesem werde nun zur Zeit $t = 0$ ein primäres Elektron[2]) ausgelöst, und zwar nahe der Kathode. Dieses Elektron wird nun eine Elek-

---

[1]) Slepian ist schon früher ähnlich vorgegangen, hat aber dabei nicht die Querfeldstärke, sondern nur die Diffusion berücksichtigt, während wir zunächst umgekehrt verfahren. J. Slepian, Electrical World **91**, 761, 1928, Nr. 15.

[2]) Diese Untersuchung steht also im Gegensatz zu zwei früheren Arbeiten (ZS. f. Phys. **81**, 383, 1933; **81**, 440, 1933), bei denen die Vorgänge homogen auf den Ebenen senkrecht zur Bewegungsrichtung waren.

tronenwolke erzeugen, die einigermaßen mit ihm mitläuft. Wir wollen annehmen, daß diese Elektronenwolke sehr bald eine zylindrische[1]) Form erhält, und zwar sei die Länge des Zylinders mit L, sein Radius mit R bezeichnet. Die Zylinderachse liegt in der Richtung der Bewegung zufolge des noch unverzerrten Feldes, steht also senkrecht auf den Elektroden (Fig. 1).

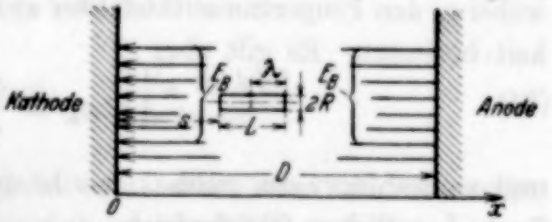


Fig. 1.

Wenn wir Feldverzerrungen untersuchen, so unterscheiden wir eine solche längs der Hauptbewegungsrichtung, also senkrecht zu den Platten (die entsprechenden Größen mit dem Index L), und eine quer dazu, also in radialer Richtung (Index R). Diese Annahme ist natürlich unexakt, sie soll aber nur zu einem größenordnungsmäßigen Verfolgen der Vorgänge dienen. Weiterhin denken wir uns alle Zustände rotationssymmetrisch um die ideelle Achse des Zylinders angeordnet.

Zunächst werde nur die Querfeldverzerrung berücksichtigt. Außerdem wird vernachlässigt, daß sich unser homogenes Feld auch noch durch Ladungsverschiebungen auf den Elektroden ändern könnte. Dann brauchen wir dem durch die Kondensatorspannung gegebenen homogenen Feld $\left(E_B = \frac{U}{D}\right)$ einfach das Raumladungsfeld des Zylinders überlagern. Außer der Raumladung des Elektronenzylinders ist noch die der zurückgebliebenen positiven Ionen zu berücksichtigen. Die Beweglichkeit der positiven Ionen soll zunächst wieder Null sein.

Die Querfeldstärke und die damit verbundene Vergrößerung des Zylinderradius R ist abhängig von dem Ladungsgehalt/cm des Zylinders. Bezeichnen wir mit N die Ladung eines Zylinders, so ist die Ladungsdichte n

$$n = \frac{N}{L \cdot \pi R^2}. \tag{1}$$

Lassen wir unseren Zylinder als Abschnitt eines unendlich langen gelten, so ist das Feld in radialer Richtung

$$E_R = \frac{N \cdot K}{L \cdot 2\pi R}^{2}), \tag{2}$$

[1]) Die zylindrische Form wurde deshalb gewählt, weil sich mit ihr die folgenden Untersuchungen besonders einfach gestalten. Unsere Entwicklungen sind aber auch prinzipiell auf Kugelform anwendbar.

[2]) Der Faktor K, der zwischen Feld- und Ladungsgrößen auftritt (in kV und Coulomb gemessen), ist $K = 1{,}13 \cdot 10^{10}$.

oder mit $$v = v_e \cdot E \qquad (v_e = 3{,}3 \cdot 10^5\ [\mathrm{cm^3/sec \cdot kV}]) \tag{3}$$

wird (2)

$$v_R = \frac{N \cdot K \cdot v_e}{L \cdot 2\pi \cdot R}, \tag{4}$$

wobei v_e den Proportionalitätsfaktor zwischen Feldstärke und Geschwindigkeit bedeutet. Es gilt aber

$$v_R = \frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}t}, \tag{5}$$

und weiterhin, wenn noch keine Längsfeldverzerrung auftritt, nach den Townsendschen Gleichungen

$$N = N_0 e^{\alpha v_L t}\,^{1}). \tag{6}$$

Also aus (4), (5) und (6)

$$\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}t} = \frac{N_0 \cdot v_e \cdot K \cdot e^{\alpha \cdot v_L \cdot t}}{L \cdot 2\pi R} \tag{7}$$

oder

$$R^2 = \frac{N_0 \cdot K\,(e^{\alpha v_L t} - 1)}{E_B \cdot \alpha L \cdot \pi} + R_0^2, \tag{8}$$

wenn $R_0 = R$ für $t = 0$ ist.

Um wieviel Grad (T) hat sich nun die Temperatur in einem Gasvolumen gesteigert, das von unserem Elektronenzylinder durchströmt wurde? Dabei soll die ganze Stromarbeit in Wärme verwandelt werden. Hierbei spielt der Querschnitt unseres Zylinders keine Rolle, deshalb beziehen wir das Folgende auf die Flächeneinheit. Dann ist

$$T \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-6} = n \cdot v \cdot E_B \cdot t_s \tag{9}$$

($1{,}6 \cdot 10^{-6}$ = spezifische Wärme von Luft in kW sec). t_s ist die Zeit, in der unser Zylinder eine bestimmte Fläche durchströmt hat, und da $t_s = \frac{L}{v}$, so gilt

$$T = 1{,}2 \cdot 10^6 \cdot nL \cdot E_B, \tag{10}$$

nL ergibt sich zunächst aus (8) mit (1) und (6):

$$\frac{N_0 e^{\alpha v_L t}}{\frac{N_0 K\,(e^{\alpha v_L t} - 1)}{E_B \cdot \alpha} + R_0^2 \cdot L \cdot \pi} = n \cdot L = \frac{(R^2 - R_0^2)\, e^{\alpha v_L t} \cdot L \cdot \alpha \cdot E_B}{R^2 \cdot K\,(e^{\alpha v_L t} - 1)}. \tag{11}$$

[1]) Wobei $v_L = v_e E_B$ und E_B die bei Beginn vorhandene Feldstärke, also einfach $E_B = \frac{U}{D}$ bedeutet. $v_L \cdot t$ ist dann die Strecke, welche die Elektronenwolke vom Entstehungspunkt des Primärelektrons aus zurückgelegt hat. N_0 bezeichnet die Ladung einiger (z. B. zehn) Elektronen; denn da wir ja immer von einem Zylinder sprechen, können wir mit der Untersuchung erst beginnen, wenn sich aus dem Primärelektron bereits einige Elektronen gebildet haben.

Da aber sehr bald R bedeutend größer als R_0 wird und sich $e^{\alpha v_L t}$ von $e^{\alpha v_L t}-1$ kaum mehr unterscheidet, kann man bei entsprechend großem t mit guter Näherung setzen

$$n \cdot L = \frac{\alpha \cdot E_B \cdot L}{K}, \tag{12}$$

und damit wird (10)

$$T \approx 10^{-4} \alpha \cdot E_B^2 \cdot L \qquad \begin{bmatrix} E_B \text{ in kV} \\ L \text{ in cm} \end{bmatrix} \tag{13}$$

Die Dichte n läßt sich deshalb mit (1) bestimmen, weil man zeigen kann, daß ein Zylinder mit anfänglich gleichmäßig verteilter Ladung infolge der radialen Feldkraft so expandiert, daß seine Ladung gleichmäßig verteilt bleibt[1]). Außerdem sei noch bemerkt, daß wir die radiale Expansion des Zylinders zu hoch angesetzt haben, weil die linke Seite des Elektronenzylinders mit positiven Ionen gemischt ist und dann vor allem bei größerem R der rein negative Teil des Zylinders eher die Form einer flachen Scheibe annimmt.

Dieser erste Zylinder hinterläßt nun positive Raumladung p, wobei der Radius des positiven Kanals jeweils gleich dem desjenigen Elektronenzylinders ist, der diesen positiven Kanal erzeugt. Die positive Dichte errechnet sich folgendermaßen. Zunächst gilt die zweite Townsendsche Gleichung in der Form (positive Beweglichkeit = 0!)

$$\frac{\partial p}{\partial t} = n v_L \alpha.$$

v_L bedeutet, daß wir auf die weniger bedeutende Ionisation durch die radiale Ausbreitung verzichten. Mit (12) ergibt sich dann

$$\frac{\mathrm{d}\, p}{\mathrm{d}\, t} = \frac{\alpha^2 \cdot E_B \cdot v_L}{K}. \tag{14}$$

---

[1]) In (11) bedeutet n eigentlich zunächst die mittlere Dichte. Dabei ist R_0 der Radius des bei Beginn vorhandenen Elektronenzylinders mit der gleichmäßigen Dichte

$$n_0 = \frac{N_0}{\pi R_0^2 \cdot L}.$$

Schneiden wir aus diesem Zylinder einen kleineren vom Radius $R_0' < R_0$ heraus, der mit dem ursprünglichen konaxial liegt, so ergibt sich dessen n_{mittel} im Laufe der Zeit ebenfalls aus (11), worin allerdings für N_0 zu setzen ist

$$N_0' = \frac{R_0'^2 \cdot N_0}{R_0^2},$$

weil das der Ladungsgehalt unseres kleinen Zylinders ist. Damit ergibt aber (11) den gleichen Wert n_{mittel} wie vorher, d. h. n ist überall gleich n_{mittel}.

Uns interessiert nun p an Stellen, die bereits von dem ganzen Elektronenzylinder überstrichen worden sind. (14) ist also über die Zeit zu integrieren, die der Elektronenzylinder benötigt, um eine bestimmte Stelle zu überstreichen. Diese Zeit ist gleich $\frac{L}{v}$. So wird aus (14)

$$p = \frac{\alpha^2 \cdot E_B L}{K} = p_1 = n_1 \cdot \alpha \cdot L. \tag{15}$$

Bewegt sich nun ein zweiter Zylinder, der sich aus einem zweiten, außerhalb unseres ersten Zylinders irgendwie entstandenen Primärelektron entwickelt haben möge, durch den vom ersten Zylinder erzeugten positiven Kanal, so wird sein E_R beschrieben durch (die Größen des m-ten Zylinders mit Index m):

$$E_{R_2} = \frac{K}{2\pi R_2}\left(\frac{N_2}{L} - \pi p_1 R_2^2\right) = \frac{\mathrm{d}R_2}{\mathrm{d}t} \cdot \frac{1}{v_e}$$

oder nach (15)

$$\frac{\mathrm{d}R_2^2}{\mathrm{d}t} - \frac{K \cdot v_e \cdot N_0 e^{\alpha v_L t}}{\pi \cdot L} + v_e \cdot \alpha \cdot E_B \cdot R_2^2 \cdot \alpha \cdot L = 0. \tag{16}$$

Die Lösung von (16) ist, wenn wieder R_0 vernachlässigt wird:

$$R_2^2 = \frac{K \cdot N_0}{\pi \cdot L \cdot \alpha \cdot E_B (1 + \alpha L)} \left(e^{\alpha v_L t} - e^{-t \alpha v_L \cdot \alpha \cdot L}\right)$$

oder angenähert:

$$R_2^2 = \frac{K \cdot N_0 e^{\alpha v_L t}}{\pi \cdot L \cdot \alpha \cdot E_B (1 + \alpha L)}.$$

Es ist dann

$$\frac{N_2}{L \cdot R_2^2 \cdot \pi} = \frac{\alpha \cdot E_B (1 + \alpha L)}{K} = n_2,$$

und daraus

$$p_2 = \frac{\alpha \cdot E_B}{K} (1 + \alpha L) \cdot \alpha L.$$

Nun wollen wir einen dritten Zylinder folgen lassen. Dieser bewegt sich durch die positiven Ionen, die der erste und zweite Zylinder hinterlassen haben. Ihre gesamte Dichte p_{2_g} beträgt

$$p_{2_g} = p_1 + p_2 = \frac{\alpha \cdot E_B}{K} (2 + \alpha L) \cdot \alpha L,$$

dann ist

$$E_{R_3} = \frac{K}{2\pi R_3}\left(\frac{N_3}{L} - \pi \cdot p_{2_g} \cdot R_3^2\right).$$

daraus ergibt sich für R_3 ähnlich wie früher

$$R_3^2 = \frac{K \cdot N_0 e^{\alpha v_L t}}{\pi \cdot L \cdot \alpha E_B [\alpha L (2 + \alpha L) + 1)]}$$

und

$$n_3 = \frac{\alpha \cdot E_B}{K} [\alpha L (2 + \alpha L) + 1],$$

weiterhin

$$p_3 = \frac{\alpha \cdot E_B}{K} [\alpha L (2 + \alpha L) + 1] \cdot \alpha L.$$

Es ist

$$p_{3_g} = p_3 + p_{2_g} = p_1 + p_2 + p_3;$$

setzen wir

$$\alpha L = A_1, \tag{17}$$

so wird

$$p_1 = \frac{\alpha \cdot E_B}{K} \cdot A_1,$$

$$p_2 = \frac{\alpha \cdot E_B}{K} \cdot A_1 (A_1 + 1),$$

$$p_{2_g} = \frac{\alpha \cdot E_B}{K} \cdot A_1 [A_1 + 2] = \frac{\alpha \cdot E_B}{K} \cdot [A_1 (A_1 + 1) + A_1];$$

es gilt also allgemein die Entwicklung

$$p_{2_g} = \frac{\alpha \cdot E_B}{K} [A_1 (A_1 + 1) + A_1] = \frac{\alpha \cdot E_B}{K} \cdot A_2,$$

$$p_3 = \frac{\alpha \cdot E_B}{K} [(A_2 + 1) A_1],$$

$$p_{3_g} = \frac{\alpha \cdot E_B}{K} [(A_2 + 1) A_1 + A_2] = \frac{\alpha \cdot E_B}{K} \cdot A_3,$$

$$p_{4_g} = \frac{\alpha \cdot E_B}{K} [(A_3 + 1) A_1 + A_3] = \frac{\alpha \cdot E_B}{K} \cdot A_4,$$

oder wenn man anders zusammenfaßt:

$$A_3 = A_2 [A_1 + 1] + A_1,$$

$$A_4 = A_3 [A_1 + 1] + A_1,$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$A_m = A_{m-1} [A_1 + 1] + A_1.$$

Dies entwickelt gibt

$$A_m = A_1 ([A_1 + 1]^{m-1} + [A_1 + 1]^{m-2} + \cdots + [A_1 + 1] + 1)$$

oder

$$A_m = \frac{A_1\,(1-[A_1+1]^m)}{1-[A_1+1]},$$

und mit (17)

$$A_m = (1+\alpha L)^m - 1,$$

also

$$p_{m_g} = \frac{\alpha \cdot E_B}{K}\left[[1+\alpha L]^m - 1\right]. \tag{18}$$

Die positive Ladungsdichte, die vom m-ten Zylinder stammt, ist

$$p_m = p_{m_g} - p_{(m-1)_g}$$

oder nach (18)

$$p_m = \frac{\alpha \cdot E_B}{K} \cdot \alpha \cdot L\,[1+\alpha L]^{m-1}. \tag{19}$$

Die Dichte des m-ten Zylinders beträgt dann wegen (15) und (19)

$$n_m = \frac{\alpha \cdot E_B}{K}\,[1+\alpha L]^{m-1}. \tag{20}$$

Wir wollen nun (20) auf einen einzigen Zylinder anwenden, z. B. auf den ersten, indem wir diesen in m Scheiben aufschneiden und diese m Scheiben wie ein Aufeinanderfolgen von m Zylindern mit der Länge L/m auffassen. Die Dichte der m-ten Scheibe, mit n_m bezeichnet, beträgt dann

$$n_m = \frac{\alpha \cdot E_B}{K}\left(1+\frac{\alpha \cdot L}{m}\right)^{m-1}$$

Lassen wir weiterhin m gegen ∞ wachsen und bezeichnen wir mit $\lambda < L$ den Abstand einer Scheibe von der Zylinderfront, so gilt

$$n_\lambda = \frac{\alpha \cdot E_B}{K}\left(1+\frac{\alpha\lambda}{m}\right)^{m-1} = \frac{\alpha \cdot E_B}{K} \cdot e^{\alpha\lambda} \qquad (m \to \infty), \tag{21}$$

die mittlere Dichte unseres ersten Zylinders von der Länge L ist dann [wobei für $(e^{\alpha L}-1)$ einfacher $e^{\alpha L}$ gesetzt wird, was für $\alpha L \gg 1$ zulässig ist]

$$n_{1\,\text{mittl.}} = \frac{1}{L}\int_0^L n_{1\,\lambda} \cdot \mathrm{d}\lambda = \frac{E_B}{L \cdot K} \cdot e^{\alpha L}. \tag{22}$$

Nach (10) und (22) wird T_1, d. h. T am Ende des ersten Zylinders

$$T_1 \approx 10^{-4} \cdot E_B^3\, e^{\alpha L}. \tag{23}$$

Wir bekommen mit (23), d. h. mit Berücksichtigung der Elektronenkonzentration im Zylinder selbst eine $\dfrac{e^{\alpha L}}{\alpha \cdot L}$-mal so große Temperaturerhöhung

als ohne diese. Die hier abgeleiteten Formeln haben natürlich nur Gültigkeit, wenn die von (11) auf (12) gemachten Annahmen erfüllt sind, wenn also die Ladung des Zylinders[1]) groß geworden ist gegen N_0 und wenn außerdem die Längsfeldverzerrung noch keine bedeutende Rolle spielt.

Folgt dem ersten Zylinder ein zweiter mit der gleichen Länge L, so ergibt sich T_2 auf Grund der Ableitung von (21) derart, als ob ein Zylinder mit der Länge $2L$ das Gas durcheilt hätte. Ebenso ergibt sich T_3, T_4 usw.

$$T_m = 10^{-4} \cdot E_B^2 \cdot e^{\alpha \cdot m \cdot L}{}^{2}).$$

Bei einer Temperatur von 10^4 Grad C soll das Gas zu glühen beginnen. Es ist dann

$$T_m = 10^4 = 10^{-4} E_B^2 e^{\alpha \cdot m \cdot L} \tag{24}$$

oder

$$e^{\alpha \cdot m \cdot L} = \frac{10^8}{E_B^2}. \tag{25}$$

Wir könnten also aus (25) diejenige Zahl m der Zylinder von der Länge L bestimmen, um $T_m = 10^4$ zu erzeugen. Dazu wären ebenfalls m Primärelektronen notwendig.

Der Radius R_{gl} des glühenden Zylinders ergibt sich aus N_m, das ist der Ladungsgehalt des m-ten Zylinders zu:

$$R_{gl}^2 = \frac{N_m}{n_{(m \cdot L)} \cdot L \cdot \pi}$$

oder mit (21)

$$R_{gl}^2 = \frac{N_m \cdot K}{L \cdot \alpha \cdot E_B e^{\alpha \cdot m \cdot L} \cdot \pi}$$

und mit (25)

$$R_{gl}^2 = \frac{N_m \cdot E_B \cdot 1{,}13 \cdot 10^2}{L \cdot \alpha \cdot \pi}. \tag{26}$$

R_{gl} hängt also besonders von N_m ab. Aber auch die gewaltige Ladung von z. B. 10^{-7} bis 10^{-6} Coulomb würde für $E_B = 100$ kV/cm und $L \cdot \alpha = 10$ nur ein R von 10^{-2} bis 10^{-1} cm ergeben.

Eine Bilanz der bis jetzt erhaltenen Ergebnisse zeigt hauptsächlich folgendes. Es ist möglich, daß durch einen aus einem Primärelektron oder durch mehrere aus gleich vielen Primärelektronen gebildete Elektronenschwärme beim Durcheilen des gleichen Gasvolumens sehr hohe

[1]) Bei Beginn, d. h. bei Entstehung des Primärelektrons, ist es natürlich sinnlos, von einem Zylinder zu sprechen.

[2]) Der Index m hat natürlich hier eine andere Bedeutung als in (21). Hier bedeutet m die Anzahl der Zylinder von der Länge L, dort wurde ein Zylinder von der Länge L in m Teile aufgeschnitten.

Temperaturen erzeugt werden. Dabei erscheint in der Gleichung (24) nicht der Ladungsgehalt N der Schwärme und damit nicht die Zeit ihrer Entwicklung aus N_0. Das hängt damit zusammen, daß wir bei der Ableitung unserer Beziehungen die Anfangsbedingungen vernachlässigten, da sie nach entsprechender Zeit ihren Einfluß verloren und wir dadurch die Vorgänge leichter verfolgen konnten. Nun entwickelt sich der Elektronenzylinder aber aus einem Elektron. Seine Länge ist also bei Beginn so gut wie Null. Deshalb wollen wir die plausible Annahme machen, und zwar immer noch unter der Voraussetzung der Vernachlässigbarkeit der Längsfeldverzerrung, daß L nicht konstant ist, sondern irgendwie mit dem Ladungsgehalt des Zylinders wachsen soll. Dann nimmt also die Länge des Schwarms mit dem durchlaufenen Weg, oder was dasselbe ist, mit der Zeit zu, wodurch auch erreicht wird, daß die Heizfähigkeit des Zylinders mit der Zeit zunimmt. Bei dieser Annahme sind zwar die Grundlagen unserer früheren Ableitungen (Konstanz von L) nicht ganz erfüllt, aber es ist doch eine gewisse Annäherung gewährleistet. Außerdem soll ja hier nur ein möglicher Weg angegeben werden. Von diesem Standpunkt aus setzen wir für die Abhängigkeit zwischen L und t (Zeit von der Entstehung desjenigen Primärelektrons an gerechnet, das zu dem gerade untersuchten Schwarm gehört) irgendeine Beziehung fest, z. B.

$$L = A \cdot s^{1}), \tag{27}$$

dabei wählen wir A derart, daß ein erster Schwarm mit Kathode als Ausgangspunkt und bei Anfangsspannung die Glühtemperatur T_J auch bei seinem Eintreffen an der Anode noch nicht erreicht hat[2]). Nach (23) ist aber, wenn T_J nicht erreicht werden soll,

$$T = T_J > 10^{-4} E_B^2 e^{\alpha L}.$$

Es ist nun nach (27) und mit $s = D$

$$T_J > 10^{-4} E_B^2 \cdot e^{\alpha A \cdot D},$$

also wird

$$\frac{1}{\alpha D} \ln \frac{T_J \cdot 10^4}{E_B^2} > A.$$

Wenn nun ein Schwarm T_J erreichen sollte, müßte er nach (23) die Länge

$$L_J = \frac{1}{\alpha} \ln \frac{T_J \cdot 10^4}{E_B^2}$$

---

[1]) Der Bestimmung von L müßte eigentlich mehr eine statistische Betrachtungsweise zugrunde liegen, die auf die Stoßerzeugung näher eingeht. Die Beziehung (27) wurde deshalb gewählt, um damit möglichst einfach die weiteren Gedankengänge erläutern zu können.

[2]) Dies ist deshalb notwendig, weil wir sonst unter der Anfangsspannung zu einer Durchbruchserscheinung kämen.

haben. Wurde also ein Gasquerschnitt von einer Anzahl Schwärme passiert und die Summe der Längen der einzelnen Schwärme ist gleich L_J, so bringt der letzte Schwarm das Gas zum Glühen[1]).

In den bisherigen Betrachtungen blieb die Diffusion unberücksichtigt. Nun soll ein Vergleich zwischen der Querexpansion infolge Diffusion und elektrischer Abstoßung gezogen werden. Für uns ist dann der Vorgang maßgebend, der die stärkere Expansion und damit eine größere Verdünnung der Ladungsdichte im Zylinder verursacht; denn für die Heizfähigkeit eines Schwarms ist außer seiner Länge nur die Elektronendichte, aber nicht die gesamte Elektronenzahl maßgebend. Bei der elektrischen Expansion ist die Dichte stets gleichmäßig über den Zylinderquerschnitt verteilt, bei der Diffusion hingegen wird sie am größten an der Zylinderachse, also für $R = 0$ sein. Deshalb betrachten wir im folgenden nur die Dichte in der Zylinderachse (n_m). Die Diffusionsgleichung für zylindrische Anordnung lautet:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D' \left(\frac{\partial^2 n}{\partial R^2} + \frac{\partial n}{\partial R} \cdot \frac{1}{R} \right), \tag{28}$$

wobei wir den Diffusionskoeffizienten zur Unterscheidung vom Plattenabstand D mit D' bezeichnen. Zur Vereinfachung der Rechnung denken wir uns die Zylinderladung bei Beginn der Diffusion in der Zylinderachse vereinigt, wobei die Zylinderladung, damit wir uns zunächst nicht um die Vermehrung der Ladung durch Stoß kümmern müssen, gleich der beim Eintreffen an der Anode vorhandenen gleichgesetzt wird, im günstigsten Falle also $N_D = 1{,}6 \cdot 10^{-19} \cdot e^{\alpha D}$. Die Lösung von (28) ist dann

$$n = \frac{C}{2 \cdot D' \cdot t} \cdot e^{-\frac{R^2}{4 D' \cdot t}}. \tag{29}$$

Die Konstante C wird dadurch bestimmt, daß, weil ja die Gesamtladung nicht verändert werden soll, dauernd gilt:

$$\int_0^\infty 2 \pi R n \, \mathrm{d} R = \frac{N_D}{L}$$

[1]) Besteht die Möglichkeit, daß nahezu gleichzeitig mehrere Primärelektronen ungefähr auf einer Geraden parallel zur Feldrichtung durch Fremdionisation entstehen, so darf dann bei Anfangsspannung die Summe der Längen der daraus entstandenen Schwärme beim Eintreffen an der Anode L_J noch nicht erreicht haben. Tatsächlich kann man durch Verstärkung der Fremdionisation die Anfangsspannung erniedrigen und umgekehrt. Der Anschluß an die Townsendsche Theorie der Anfangsspannung ist bei dieser Betrachtungsweise natürlich nicht hergestellt. Denn die Townsendsche Theorie enthält eine Labilitätsbedingung, während hier maßgebend ist, ob ein bestimmter Zustand (Glühtemperatur) unter bestimmten vorliegenden Verhältnissen erreicht werden kann oder nicht.

oder mit (29)

$$\frac{N_D}{L} = 2\pi C. \tag{30}$$

Damit wird (29) für $R = 0$

$$n_m \cdot L = \frac{N_D}{4\pi D' \cdot t}. \tag{31}$$

Für $t = 0$ sitzt dann die gesamte Ladung auf der Achse, und deshalb wird n_m unendlich groß.

Bei der Ableitung von (31) wurde nun $N = N_D$ konstant gehalten. Wird aber während der Diffusion eine Änderung von N vorgenommen, indem eine Vermehrung der Ladung proportional der an jedem Ort gerade herrschenden Dichte bewirkt wird, so verändert sich N mit der gleichen Proportionalität. Da nun bei Stoßionisation die Ladungen sich proportional ihrer Dichte vermehren, so können wir (31) schreiben, indem wir darin statt N_D die jeweilige Ladung $N = 1{,}6 \cdot 10^{-19} e^{\alpha s}$ einführen:

$$n_m \cdot L = \frac{N}{4\pi D' t}. \tag{32}$$

Nehmen wir nun D' proportional der Beweglichkeit v_e, so ist

$$D' = b v_e,$$

und außerdem gilt für den vom Zylinder zurückgelegten Weg

$$s = vt = v_e E_B t,$$

so wird (32)

$$n_m \cdot L = \frac{1{,}6 \cdot 10^{-19} e^{\alpha s} \cdot E_B}{4\pi \cdot b \cdot s}. \tag{33}$$

Gleichung (33) hat natürlich nur wieder einen Sinn, wenn $s > 0$ ist, d. h. wenn sich aus dem einen Primärelektron schon entsprechend viel Elektronen gebildet haben. Wir wollen festsetzen: $s > 1/\alpha$; denn dann hat (33) sein Minimum durchlaufen.

Die Temperatur, die durch Diffusion erzeugt wird, ist dann aus (10) und (33), wenn wir nach Townsend (Grätz, Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus, R. Seeliger) $\left(b = \frac{1}{43 \cdot 10^3}\right)$ setzen:

$$T_{df.} = \frac{6{,}6 \cdot 10^{-10} \cdot E_B^2 \cdot e^{\alpha s}}{s} \qquad [E_B \text{ in kV}]. \tag{34}$$

(Diffusion mit Index df, elektrische Abstoßung mit Index el). Gleichung (34) stimmt im Aufbau und größenordnungsmäßig mit der von J. Slepian (a. a. O.) aufgestellten Formel (12) überein (Slepian setzt v proportional $\sqrt{E}$ und schreibt E in Volt/cm).

Nun wollen wir $n_{m_{df.}}$ mit $n_{m_{el.}}$ vergleichen. Ebenso wie (34) ergibt sich aus (33)

$$n_{m_{df.}} \cdot L = \frac{5{,}5 \cdot 10^{-16}\, e^{\alpha s} E_B^2}{s}. \tag{35}$$

Bei elektrischer Abstoßung gilt nun nach (21), da hier $n = n_m$, für die Dichte in der Entfernung λ von der Zylinderfront:

$$n_{el.} \cdot L = \alpha \cdot E_B \cdot L \cdot e^{\alpha \lambda} \cdot 8{,}8 \cdot 10^{-11}. \tag{36}$$

Um nun zu zeigen, wann Diffusion und elektrische Abstoßung gleiche Wirkung haben, setzen wir die Werte aus (35) und (36) einander gleich. Es ergibt sich dann für λ

$$[s \leqq D]\ \lambda_0 = s - \frac{1}{\alpha} \ln \frac{1{,}6 \cdot 10^5 \cdot \alpha \cdot s \cdot L}{E_B}. \tag{37}$$

[L ist nach (27) gleich $A s$, dabei aber jedenfalls kleiner als s]. Für die Zylinderquerschnitte zwischen λ_0 und Front ($\lambda < \lambda_0$) ist (36), für solche zwischen λ_0 und dem Zylinderende ($\lambda > \lambda_0$) ist dagegen (35) maßgebend. Ergibt (37) Null oder einen negativen Wert für λ_0, so wird die Expansion in der Hauptsache durch Diffusion verursacht. Wird aber $\lambda_0 > L$, so heißt das, daß für den ersten Schwarm mit der Länge L die Ausdehnung nur durch die elektrische Abstoßung bedingt ist.

Eine Diskussion der erhaltenen Gleichungen (35), (36) und (37) ergibt: Bei konstantem s (z. B. $s = D$) steigt $n_{m_{df.}}$ und $n_{m_{el.}}$ mit wachsendem E_B und entsprechend wachsendem α ganz gewaltig. Dadurch steigt natürlich auch die Heizfähigkeit, ebenso [(23) und (34)]. D. h., bei Überspannung sind demnach viel kräftigere Entladungseffekte und vor allem in kürzerer Zeit zu erwarten als wie bei Anfangsspannung. Außerdem wird dabei nach (37) λ_0 größer, oder mit anderen Worten, der Geltungsbereich der elektrischen Abstoßung wird vergrößert.

Ähnliche Wirkung hat eine Druckänderung. Da nämlich, um entsprechende Entladungsverhältnisse[1]) zu bekommen, E/P konstant gehalten werden muß und damit auch $\alpha/P = f(E/P)$ konstant bleibt, so bewirkt also z. B. eine Verdopplung des Druckes ein Verdoppeln von α und E_B in (35) und (36). Dabei zeigt (37), daß hierdurch auch λ_0 (also der Bereich der elektrischen Abstoßung) größer wird, weil dann $1/\alpha$ halb so groß ist. Die Temperaturen sind aber noch durch P zu dividieren, also in unserem Fall zu halbieren, weil ja die doppelte Gasmenge zu erhitzen ist, was aber

[1]) Nach der Erfahrung ist in erster Annäherung U und damit E proportional P, wenn D konstant bleibt.

gegenüber der Vergrößerung von αE bzw. E^2 und vor allem der Exponentialfunktion nicht viel ausmacht. Ganz allgemein gilt, daß eine Druckerhöhung eine kräftige Verstärkung der Ladungsdichten verursacht, wobei der Bereich der elektrischen Abstoßung vergrößert wird und umgekehrt. In der Natur sind auch bei hohen Drucken die Entladungserscheinungen von einer viel kräftigeren Form als wie bei geringen Drucken.

Die beiden Effekte überlagern sich aber, besonders wenn $n_{df.} = n_{el.}$ ist. Die wirkliche Dichte ist rein größenordnungsmäßig ungefähr gegeben durch

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{n_{df.}} + \frac{1}{n_{el.}},$$

wodurch vor allem zum Ausdruck kommt, daß bei kleinem $n_{el.}$, d. h. starker Verdünnung infolge elektrischer Abstoßung, $1/n_{df.}$ unbedeutend wird und umgekehrt.

Zum Schluß mögen noch einige Werte von λ_0 aus (37) angegeben werden, dabei setzen wir $s = D$, $E_B = E_0 =$ Anfangsspannung$/D$ und L schätzungsweise gleich $D/5$.

D . . . . . cm	0,1	1	10
E_0 . . . . . kV	44,7	31,7	26,6
α 1/cm	80	17	4
λ_0 . . . . . cm	0,025	0,45	7,1
λ_0/L $(L = D/5)$.	1,25	2,25	3,55

Da λ aber auch die Summe der Längen von mehreren Zylindern sein kann, so gibt λ_0/L die Zahl der Zylinder, bei welcher die Diffusion zu überwiegen beginnt. Aus der Tabelle sehen wir (unter der Voraussetzung, daß L proportional D ist), daß bei Anfangsspannung für kleines D die Diffusion eher in Frage kommt als bei großem D. Im allgemeinen kann man sagen, daß vor allem bei Anfangsspannung der zuerst durch J. Slepian angeschnittenen Frage des Diffusionseinflusses große Bedeutung zukommt.

B. Jetzt behandeln wir die Frage, wie sich aus dem glühenden Stückchen der ganze leuchtende Funke entwickeln kann. Entsteht z. B. bei Überspannung das glühende Stückchen zuerst in der Mitte, so kann es sich zur Anode hin ohne weiteres mit der Geschwindigkeit des die Glühtemperatur erzeugenden Elektronenschwarms fortpflanzen. Die Möglichkeit des Weiterwachsens des Glühfadens zur Kathode soll nun diskutiert werden.

Bei den hohen Temperaturen, die in unserem Glühzylinder herrschen, kann angenommen werden, daß Temperaturionisation eintritt, d. h. daß die Gasmolekeln zum Teil von selbst in Ionen zerfallen. Die Temperatur,

bei der das Gas zum Glühen kommt, wurde deshalb früher mit T_J bezeichnet. Wir untersuchen nun einmal folgenden Fall. Der Glühzylinder enthält infolge $T > T_J$ sehr große Ladungsmengen, aber gleichviele beiderlei Vorzeichens. Außerdem sollen die Ladungen gleichmäßig verteilt sein, so daß sich nach außen hin keinerlei Wirkung zeigt (Fig. 2). Wegen E_B bewegt sich aber der negative Ladungsblock nach rechts, so daß links ein Teil der positiven und rechts ein Teil der negativen Ladung frei wird. Das bewirkt aber, daß von den freien Enden sofort Feldkräfte ausgehen, und zwar läßt sich einfach zeigen, daß nur so viele Ladungen durch E_B freigelegt werden können, bis die von den Enden ausgehende zusätzliche Feldkraft die Hauptfeldkraft E_B an den Stellen b_1 und b_2 aufgehoben hat. An den Stellen a_1 und a_2 beträgt also die Feldkraft höchstens $2\,E_B$. Dazu kommt allerdings, daß wegen der Feldschwächung im Innern des Zylinders das Feld links von a_1 und rechts von a_2 wegen $\int_0^D E\,\mathrm{d}\,x = U$ verstärkt wird,

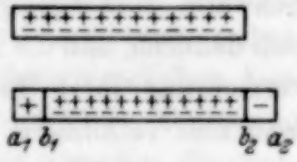


Fig. 2.

und zwar um so mehr, je weniger die Länge des bereits glühenden Zylinders sich von D unterscheidet. Es ist also unmöglich, daß sich der glühende Faden von selbst zur Kathode fortpflanzt (oder höchstens mit der minimalen Geschwindigkeit der positiven Ionen). Die von R. Rüdenberg vorgeschlagene Hypothese des Vorwachsens des Glühkopfes ist vom Standpunkt der Ionenbewegung aus schwer zu verstehen[1]); denn es ist nicht ohne weiteres einzusehen, daß wegen der etwaigen Felderhöhung in der Umgebung der Enden des Zylinders dort die Luft sofort als durchschlagen gelte, d. h. in den gleichen Zustand versetzt sei wie im Innern des Zylinders und sich dann dadurch der Glühzustand von selbst fortpflanze. Das ist schon deshalb nicht wahrscheinlich, weil das Durchschlagen der Luft (in unserem Sinne das Glühendwerden) nicht allein eine Funktion der gerade herrschenden Feldstärke, sondern in der Hauptsache durch die Stärke und Wirkungszeit der Ionenströme bedingt ist.

Bevor wir nun weitere Möglichkeiten eines Weiterwachsens des Glühfadens zur Kathode hin diskutieren, beginnen wir noch einmal mit dem bisher Entwickelten von vorne[2]). Das erste bei der Kathode gebildete Primärelektron erzeugt also auf seinem Flug von der Kathode zur Anode einen Elektronenschwarm. In diesem Schwarm fliegen die vorderen Elektronen

[1]) R. Rüdenberg, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern **9**, Heft 1, S. 1—6, 1930.

[2]) Dabei wird einfachheitshalber die Diffusion nicht mehr berücksichtigt.

sehr stark auseinander, während die weiter hinten liegenden Elektronen von den im Schwarm erzeugten positiven Ionen besser zusammengehalten werden. Die Ladungskonzentration und Erwärmung hängt aber nach (22) und (23) wesentlich von der Länge des Schwarms ab. Damals wurde einfachheitshalber L zunächst von Beginn an konstant gehalten, wodurch sich dann das merkwürdige Resultat ergab, daß n und T von dem vom Schwarm zurückgelegten Weg nahezu unabhängig waren. Dies erklärt sich dadurch, daß die Ausbreitung in der Querrichtung gerade die Ladungsvermehrung durch Stoß wettmacht. Durch geeignete Wahl von L kann man nun verhindern, daß vor allem unterhalb der Anfangsspannung die aus den ursprünglich vorhandenen Primärelektronen entstandenen Elektronenwolken das Gas, wenn auch erst kurz vor der Anode, zum Glühen bringen. Wir benötigen dann dazu bei Anfangsspannung mehr Primärelektronen als ursprünglich vorhanden waren. Diese neuen Primärelektronen werden möglicherweise durch die Stoßionisation der zurückgebliebenen positiven Ionen erzeugt, womit ein gewisser Anschluß an die Townsendsche Theorie gegeben wäre, denn auch diese benötigt Nachlieferung von Elektronen durch Stoß der positiven Ionen. Außerdem ist es auch möglich, daß der positive Kanal etwas zur Erwärmung beiträgt, obwohl sich seine Ionen bedeutend langsamer bewegen als die Elektronen. (Dies käme vor allem in Frage, wenn ein großer Teil der Strömungsenergie der Elektronen zur Stoßionisation verbraucht würde, weil dann der Unterschied der Heizfähigkeit zwischen positivem und negativem Strom wegen der Verschiedenheit ihrer Beweglichkeit nicht so ins Gewicht fällt.)

Das Wahrscheinlichste ist wohl eine Nachlieferung von Elektronen durch lichtelektrische Effekte[1]) infolge Strahlung der durch Stoß angeregten Atome oder durch die Strahlung des glühenden Fadens; dabei ist es am günstigsten, wenn diese neuen Primärelektronen möglichst nahe an der Kathode entstehen. Je größer nun die Zahl der Elektronenschwärme ist, die das Gas durchlaufen haben, um so näher rückt der Punkt, an dem das Gas zuerst zum Glühen gebracht wird, zur Kathode hin, was unter Umständen äußerst rasch geschehen kann.

Die Zeit bis zum Durchbruch nach stoßartigem Anlegen der Spannung hängt also womöglich ab von der Verteilung der in einem Gas immer vorhandenen Primärelektronen. Wobei wir aber, wie bereits wiederholt erwähnt, annehmen müssen, daß es bei normaler Fremdionisation unendlich un-

[1]) Nach Vorschlag von W. O. Schumann, die Tatsache lichtelektrischer Auslösung von Entladungen ist schon bei Townsend (Handb. d. Exper.-Phys. Bd. 13, S. 145) ausgesprochen. Ebenso bei E. Greiner, ZS. f. Phys. **81**, 543, 1933.

wahrscheinlich ist, daß bei Anlegung der Spannung derart viele Primärelektronen auf einer Geraden in der Feldrichtung liegen, daß ihre Schwärme für eine Spannung unterhalb der Anfangsspannung bereits die Gesamtlänge L_J erreichen.

Die Wärmeleitung und Druckfortpflanzung wurde hier, um die rein elektrischen Effekte besser hervortreten zu lassen, vernachlässigt.

C. Zum Schluß sei noch folgendes erwähnt. Die Durchbruchserscheinungen verlaufen vor allem bei Anfangsspannung in ihrer räumlichen Ausdehnung verschieden. So besteht bei Atmosphärendruck die Entladung in dem kanalartigen Funken, während bei geringeren Drucken die Entladungserscheinungen mehr räumlich ausgebreitet sind. Vor allem ist merkwürdig, daß beim kanalartigen Durchbruch im allgemeinen nur immer ein Funke auftritt und nicht gleichzeitig mehrere. Um dies klarzulegen, untersuchen wir eine Funkenstrecke mit konstanter Spannung U. Es ist dann immer $\int_0^D E\,\mathrm{d}x = U$, nun lassen wir eine negative Ladung N_0 von $x = 0$ bis $x = D$ fliegen. Für $x = D$ ist dann $N = N_0\, e^{\int_0^D \alpha\,\mathrm{d}x}$. Dabei seien die Größen N_0, α und D so gewählt, daß das ursprünglich vorhandene Feld nicht merklich gestört wird. Für ein möglichst großes N ist also nur $\int_0^D \alpha\,\mathrm{d}x = A$ maßgebend. Ändert man nun bei konstanter Spannung die Feldverteilung, etwa durch fast unbewegliche positive Ladungen, so wird dabei A verschiedene Werte annehmen, und zwar sind je nach der Abhängigkeit des Wertes α von E drei Fälle zu unterscheiden. Wenn α proportional E ist, also

$$\alpha = aE,$$

so wird

$$\int_0^D \alpha\,\mathrm{d}x = a \cdot \int_0^D E\,\mathrm{d}x = a \cdot U,$$

und damit bleibt A konstant. Wird aber $\alpha = \alpha(E)$ durch eine Kurve ähnlich Fig. 3 dargestellt, so läßt sich mittels einer Tangente durch den Nullpunkt ein Punkt H bestimmen. Liegen nun bei der Bildung von A die E-Werte mehr rechts von H, so wird A um so kleiner, je weniger konzentriert die E-Verteilung ist. Das Umgekehrte gilt für das Gebiet zwischen $E = 0$ und $E = E_H$. Je größer aber A ist, um so kräftiger spielen sich die Ionisationsvorgänge ab. Die Entladungserscheinungen werden deshalb

immer besonders in Gebieten auftreten, wo A längs E genommen bevorzugte Werte liefert. Tatsächlich konzentriert sich die Entladung bei 1 at, wo E/P durchschnittlich $< E_H/P$ ist (P = Druck), auf das Gebiet größter Feldstärken, in welchen dann durch Schaffung positiver Raumladung und Feldverzerrung immer mehr das Feld auf einzelne Strecken konzentriert wird. Bei niederen Drucken wird nun aber bei geeigneter Spannung E der Wert von $E/P > E_H/P$, und deshalb treten die Entladungserscheinungen in den räumlich viel ausgedehnteren Gebieten mit kleinem E (E ist deshalb kleiner, weil ja die Spannung dann über eine größere Strecke verteilt ist) auf.

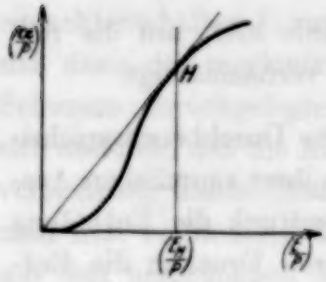


Fig. 3.

Voraussetzung für diese Betrachtungen ist natürlich, daß während der Flugdauer eines Elektrons das Feld nicht wesentlich umgebildet wird, also im Gegensatz zu den Verhältnissen bei kontinuierlichem, senkrecht zur Bewegungsrichtung homogenem Elektronenstrom[1]) bei nicht stationärem Zustand, wo von den meisten Elektronen wegen der dauernden Feldumbildung die Spannung U nicht ganz ausgenutzt werden kann, also für sie $\int_0^D E_E \,\mathrm{d}x < U$ gilt, wobei E_E die auf das betrachtete Elektron jeweils wirkende Feldstärke ist. Übrigens tritt bei linienartig verteilten Ladungen die Feldverzerrung nicht so auf, weil hier die Kräfte mit dem Quadrat der Entfernung abnehmen, während bei flächenhaft verteilten Ladungen die Entfernungen keine Rolle spielen. Weiterhin ist bemerkenswert, daß an der Zylinderfront nur bei Berücksichtigung der Querfeldverzerrung allein sich diejenige Dichte $n = \alpha \cdot E_B/K$ einstellt, die bei dem senkrecht zur Bewegungsrichtung homogenen Problem[2]) infolge der Längsfeldverzerrung (eine andere tritt ja hier nicht auf) ebenfalls nicht überschritten werden kann.

Zusammenfassung. Zunächst wird in A. gezeigt, wie mit Hilfe der aus Primärelektronen sich bildenden Elektronenschwärme das Gas bis zum Glühen geheizt werden kann, obwohl die Expansion infolge der Ab-

[1]) ZS. f. Phys. **81**, 383, 1933. Hier verlaufen die Ionisationsvorgänge trotz Feldverzerrung viel schwächer als im konstanten Feld, weil ein großer Teil der Elektronen dauernd im Gebiet geringer Feldstärke läuft, während bei zeitlich konstantem Feld jedes Elektron auch die Gebiete großer Feldstärke ausnützt.

[2]) Ebenfalls ZS. f. Phys. **81**, 383, 1933.

stoßung der Elektronen die Ladungsdichte der Schwärme stark vermindert. Trotzdem wird dies erreicht durch die konzentrierende Wirkung der durch Stoß erzeugten positiven Raumladungen. Schließlich werden diese Effekte mit Diffusionseffekten verglichen.

Dann wird in B. gezeigt, wie ein Vorwachsen des bereits glühenden Gasstückchens zur Kathode hin möglich ist, und zwar wird dazu eine lichtelektrische Auslösung von neuen Primärelektronen angenommen, wobei die Strahlung von dem schon glühenden Gaskanal geliefert wird.

Endlich wird in C. die kanalartige Form des Funkens erörtert. Diese Frage wird durch den Zusammenhang zwischen α und E erklärt.

Herrn Prof. Dr.-Ing. W. O. Schumann bin ich auch diesmal für die vielen, wertvollen Ratschläge zu großem Dank verpflichtet.

Über Umwandlungen von festen Metallphasen[1]).

V. Berechnung kinetischer Kurven im System Au–Cu.

Von **U. Dehlinger** in Stuttgart.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Mai 1933.)

Ableitung der kinetischen Differentialgleichung und Diskussion ihrer Gültigkeitsgrenzen. — Integration auf Grund der früher festgestellten atomistischen Struktur der Übergangszustände für den Fall der Umwandlungen regellos → regelmäßig von AuCu und $AuCu_3$. — Vergleich der so erhaltenen kinetischen Kurven mit der Erfahrung.

Die in den letzten Jahren entwickelte[2]) Kinetik der Umwandlungen im festen Zustand der Metalle ging aus von einer röntgenographischen Untersuchung an Einkristallen, die das Ziel hat, die Bewegung der Atome während der Umwandlung geometrisch festzulegen. Außer einer so erlangten Kenntnis der Übergangszustände bedarf eine systematische Kinetik noch einer Kenntnis der Geschwindigkeitsgesetze; diese werden experimentell im allgemeinen an Hand von kinetischen Kurven erhalten, welche den bei konstanter Temperatur gemessenen zeitlichen Verlauf irgendeiner für die umgewandelte Menge charakteristischen Größe, z. B. des elektrischen Widerstandes, darstellen. Die Theorie hat dann die Aufgabe, die Ergebnisse der beiden genannten Methoden zu verbinden, also die Geschwindigkeit vorherzusagen, mit der sich bestimmte, geometrisch gegebene Atomumgruppierungen vollziehen.

Zu diesem Zweck wurde in III folgende Differentialgleichung für die Umwandlungsgeschwindigkeit aufgestellt:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = -A e^{-\frac{C}{T}} \frac{\partial F}{\partial \alpha}. \qquad (1)$$

Hierin bedeutet α eine für die jeweilige, während der Umwandlung sich ändernde Atomgruppierung kennzeichnende Konzentrationsgröße, F die freie Energie der durchlaufenen Zwischenzustände als Funktion von α, T die absolute Temperatur, A und C Größen, die von der Temperatur annähernd unabhängig, aber von der Konzentration unter Umständen abhängig sind. Wesentlich war dabei, daß die in I und II eingeführte, von

---

[1]) I: ZS. f. Phys. **64**, 359, 1930; II: ebenda **68**, 535, 1931; III: ebenda **74**, 267, 1932; IV: ebenda **79**, 550, 1932.

[2]) Letzte diesbezügliche Mitteilung: M. Straumanis u. J. Weerts, ZS. f. Phys. **78**, 1, 1932. Zusammenfassungen auch bei L. Graf, ZS. f. Metallkde. **24**, 248, 1932; U. Dehlinger, Metallwirtsch. **12**, 207, 1933.

der Gitterform abhängige, von der Temperatur unabhängige Entropie in F berücksichtigt wurde[1]). Aus Gleichung (1) wurde in III die bei der Bildung des Martensit und bei der Umwandlung von AuCu beobachtete Temperaturhysterese abgeleitet, weiter ergab in IV ihre Integration für den einfachsten Fall einer Ausscheidung die bei Al_2Zn_3 beobachteten kinetischen Kurven.

Diese kinetische Differentialgleichung soll nun zunächst genauer abgeleitet werden; darauf soll sie für den Fall der Umwandlungen regellos → regelmäßig bei Au—Cu integriert werden. In den sich so ergebenden theoretisch gewonnenen kinetischen Kurven ist dann die ganze in I und III durchgeführte Ausdeutung der Röntgenaufnahmen dieses Falles enthalten, der nach III auch als Modell für den technisch wichtigeren Fall der Martensitbildung betrachtet werden kann.

1. Ableitung der kinetischen Differentialgleichung. Wir denken uns ein kondensiertes System, in dem einzelne Atome Sprünge ausführen können, die den Zustand des Systems verändern. Z. B. sei eine Sorte von Atomen B in einem Gitter aus anderen Atomen A gelöst und zwar sei ein Teil der Atome B zu Paaren vereinigt; durch Sprünge der Atome B können diese Paare aufgelöst oder gebildet werden. N sei die Gesamtzahl aller im System vorhandenen Atome, $\alpha N = z$ die Zahl der Paare; die Zahl der Sprünge pro Sekunde, durch die z um 1 vergrößert wird, sei aN, wobei a noch von der Temperatur und Konzentration abhängen wird. Wir müssen nun noch in Betracht ziehen, daß außer Sprüngen in der gekennzeichneten Richtung auch solche in der entgegengesetzten Richtung erfolgen. Wie die thermodynamische Statistik zeigt[2]), verhalten sich die Wahrscheinlichkeiten, irgendein bei konstanter Temperatur gehaltenes System zu einem herausgegriffenen Zeitpunkt in zwei Zuständen anzutreffen, die sich um die freie Energie ΔF unterscheiden, wie deren Komplexionenzahlen, oder wie

$$1 : e^{-\frac{\Delta F}{kT}}.$$

Wir wählen als einen solchen Zeitpunkt den Augenblick nach einem Sprung; die Wahrscheinlichkeit, daß das System jetzt in einem Zustand mit einer um ΔF vergrößerten freien Energie ist, verhält sich dann zu der Wahrscheinlichkeit, daß es eine um ΔF verkleinerte freie Energie enthält, wie

$$e^{-\frac{\Delta F}{kT}} : e^{+\frac{\Delta F}{kT}}. \qquad (2)$$

[1]) Zur elektronentheoretischen Deutung dieser Entropie vgl. U. Dehlinger, ZS. f. phys. Chem. (B) im Druck.

[2]) Z. B. M. Planck, Theorie der Wärme. Leipzig 1930.

Setzen wir ΔF gleich der bei *einem* Sprung eintretenden Änderung der freien Energie des Systems, so daß

$$\Delta F = \frac{\partial F}{\partial z} = \frac{\partial F}{\partial \alpha} \cdot \frac{1}{N}$$

ist, dann ist (2) gleich dem Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten dafür, daß der Sprung in der einen oder in der anderen Richtung stattgefunden hat, oder auch gleich dem Verhältnis der mittleren Zahlen pro Sekunde der Sprünge in beiden Richtungen. Die gesamte Veränderung von z in der Sekunde ist dann, wenn $R = KN$ die Gaskonstante bedeutet,

$$\frac{\partial z}{\partial t} = a\left(1 - \frac{e^{+\frac{\Delta F}{kT}}}{e^{-\frac{\Delta F}{kT}}}\right) = a\left(1 - \frac{e^{+\frac{\partial F}{\partial \alpha}/RT}}{e^{-\frac{\partial F}{\partial \alpha}/RT}}\right). \tag{3}$$

Für das Gleichgewicht, d. h. für $\partial z/\partial t = 0$, erhalten wir hieraus die bekannte Bedingung

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha} = 0.$$

In der Nähe des Gleichgewichts wird sicher $\partial F/\partial \alpha$ klein sein, so daß wir angenähert schreiben können

$$\frac{\partial z}{\partial t} = -\frac{Na}{RT} \cdot 2\frac{\partial F}{\partial \alpha} \quad \text{oder} \quad \frac{\partial \alpha}{\partial t} = -\frac{a}{RT} \cdot 2\frac{\partial F}{\partial \alpha}. \tag{4}$$

Damit haben wir die Abhängigkeit der Umwandlungsgeschwindigkeit von F erhalten.

Nun berücksichtigen wir noch eine zweite Änderungsmöglichkeit im System. Es sollen $z' = \beta N$ Atomgruppen anderer Art, z. B. einer zweiten Phase, vorhanden sein und diese Zahl soll durch Sprünge geändert werden können, deren Zahl pro Sekunde bN sei. Schließlich können wir noch annehmen, daß auch unmittelbare Sprünge von z nach z' möglich sind, deren Zahl pro Sekunde cN sei (in IV konnte aus geometrischen Gründen angenommen werden, daß dieser unmittelbare Übergang zu vernachlässigen ist). So erhalten wir die zwei simultanen Differentialgleichungen

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = -\frac{2a}{RT}\frac{\partial F}{\partial \alpha} + \frac{2c}{RT}\left(\frac{\partial F}{\partial \beta} - \frac{\partial F}{\partial \alpha}\right),$$

$$\frac{\partial \beta}{\partial t} = -\frac{2b}{RT}\frac{\partial F}{\partial \beta} + \frac{2c}{RT}\left(\frac{\partial F}{\partial \alpha} - \frac{\partial F}{\partial \beta}\right).$$

Wie man sieht, läßt sich so eine beliebige Zahl von Änderungsmöglichkeiten erfassen.

Um die Bedeutung der Größe a näher kennenzulernen, untersuchen wir den Spezialfall verschwindender Wechselwirkung zwischen den Atomen, d. h. idealer Gase oder verdünnter Lösungen. Hier setzt man die Geschwindigkeit eines einseitigen Vorgangs, bei dem sich aus n_1, n_2 ... Molen der Ausgangsstoffe n_1', n_2' ... Mole der Endprodukte bilden, zu

$$\left(\frac{\mathrm{d}\,x_1}{\mathrm{d}\,t}\right)_h = K\,x_1^{n_1}\,x_2^{n_2}\ldots,$$

wo x_1, x_2 ... die Konzentrationen der anwesenden Ausgangsprodukte sind. Die Geschwindigkeit des entgegengesetzten Vorgangs wird

$$\left(\frac{\mathrm{d}\,x_1}{\mathrm{d}\,t}\right)_r = K'\,x_1'^{\,n_1'}\,x_2'^{\,n_2'}\ldots,$$

wo x_1', x_2' die Konzentrationen der entstehenden Moleküle sind.

Nach den Erfahrungen der Kinetik der Gasreaktionen ist K und K' als $C'\,T\,e^{-\frac{C}{T}}$ anzusetzen und ist unabhängig von den Konzentrationen; bekanntlich läßt sich dieser Ansatz auch theoretisch begründen.

Das Gesamtergebnis muß als Differenz der beiden gegenläufigen Vorgänge berechnet werden, ist also

$$\frac{\partial\alpha}{\partial t} = K\,x_1^{n_1}\,x_2^{n_2}\ldots\left(1-\frac{K'\,x_1'^{\,n_1'}\,x_2'^{\,n_2'}\ldots}{K\,x_1^{n_1}\,x_2^{n_2}}\right). \tag{5}$$

Im Gleichgewicht muß sein

$$\frac{K'\,x_1'^{\,n_1'}\,x_2'^{\,n_2'}\ldots}{K\,x_1^{n_1}\,x_2^{n_2}} = 1. \tag{6}$$

Wie man andererseits für das Gleichgewicht bei kondensierten Systemen rein thermodynamisch ableiten kann, ist

$$\frac{x_1'^{\,n_1'}\,x_2'^{\,n_2'}\ldots}{x_1^{n_1}\,x_2^{n_2}\ldots} = e^{\frac{\partial E}{\partial\alpha}/RT}. \tag{7}$$

Dabei ist $\partial E/\partial\alpha$ die Wärmetönung beim Umsatz eines Mols. Da K und K' unabhängig von den Konzentrationen sind, erhalten wir aus (6) und (7), auch wenn kein Gleichgewicht besteht

$$\frac{K'}{K} = e^{\frac{\partial E}{\partial\alpha}/RT}$$

und

$$\frac{K'\,x_1'^{\,n_1'}\,x_2'^{\,n_2'}\ldots}{K\,x_1^{n_1}\,x_2^{n_2}\ldots} = e^{\frac{\partial E}{\partial\alpha}/RT-\ln\left(x_1^{n_1}\,x_2^{n_2}\ldots\right)+\ln\left(x_1'^{\,n_1'}\,x_2'^{\,n_2'}\ldots\right)}. \tag{8}$$

Der im Exponenten stehende Ausdruck ist aber gleich $\partial F/\partial\alpha \cdot 1/RT$. Nach (5) erhalten wir also für die Umwandlungsgeschwindigkeit im Falle fehlender Wechselwirkung in genügender Nähe des Gleichgewichts, wo $\partial F/\partial\alpha$ als klein behandelt werden kann,

$$\frac{\partial\alpha}{\partial t} = -C' e^{-\frac{C}{T}} x_1^{n_1} x_2^{n_2} \cdots \frac{\partial F}{\partial\alpha}. \tag{9}$$

Es ist also in diesem Falle die in (3) stehende Größe

$$2a = RTC' e^{-\frac{C}{T}} x_1^{n_1} x_2^{n_2} \ldots$$

Im Fall stärkerer Wechselwirkung kann diese Größe andere Werte annehmen, dagegen wird die Abhängigkeit von F erhalten bleiben. Da die Konzentrationen x sich zwischen 0 und 1 bewegen, aber niemals diese Werte erreichen, ändert sich bei Annäherung der Reaktion ans Gleichgewicht die Größe $\partial F/\partial\alpha$, die gegen Null geht, relativ stärker als die Größe a. Man wird daher häufig die letztere als konstant betrachten können.

Zur Bestimmung der Temperaturhysterese einer Umwandlung braucht man nur das Glied $\partial F/\partial\alpha$. Sie tritt nach III immer dann auf, wenn die gesamte Änderung der freien Energie bei der Umwandlung zwei Glieder umfaßt, die in verschiedenen Stadien derselben zur Wirkung kommen. Haber sowie Volmer und Weber[1]) haben für die Keimbildung bei der Erstarrung von Schmelzen und ähnlichem ähnliche Rechnungen angestellt. Sie finden, daß wegen der Oberflächenenergie der Keime die zur Keimbildung erforderliche „Übersättigung der Schmelze", das ist nichts anderes als unsere Temperaturhysterese, um so größer ist, je kleiner die Keime sind. Unsere Betrachtungen bilden also eine Verallgemeinerung der genannten, in dem Sinne, daß außer der Oberflächenspannung ganz allgemeine Gitterenergien und -entropien berücksichtigt werden, so daß auch nicht über eine Keimbildung verlaufende Reaktionen (insbesondere „stetige" Umwandlungen) behandelt werden können[2]).

2. Integration für den Fall der Goldkupferumwandlungen regellos ⇄ regelmäßig. Nach I und III geht die stetige (einphasige) Umwandlung regellos ⇄ regelmäßig bei AuCu und $AuCu_3$ in der Weise vor sich, daß zunächst

---

[1]) F. Haber, Ber. d. D. Chem. Ges. **55**, 1717, 1922; M. Volmer u. W. Weber, ZS. f. phys. Chem. **119**, 277, 1926; M. Volmer u. W. Schultze, ebenda **156**, 1, 1931.

[2]) Über eine bei einer stetigen Umwandlung durch die Oberflächenspannung hervorgerufene Hysterese siehe U. Dehlinger, E. Osswald u. H. Bumm, ZS. f. Metallkde. **25**, 61, 1933.

nur ein Teil der Atome in geordnete Lagen übergeht (die in einzelnen Bereichen inhomogen, aber mit gleicher „Phase", über ein kohärentes Gitterstück verteilt sind), daß aber in dieser Zeit die Gitterumwandlung, nämlich bei AuCu die starke Verkürzung einer kubischen Achse, bei $AuCu_3$ die schwache Verkürzung aller drei Achsen, schon innerhalb der bisherigen Meßgenauigkeit vollständig eintritt. Wie bei AuCu in I beobachtet werden konnte, und wie auch aus der Abschreckbarkeit der regellosen Verteilung von $AuCu_3$ und AuCu hervorgeht, erfolgt die Gitterumwandlung nicht etwa wie beim Martensit unendlich schnell. Die Tatsache, daß die Gitterumwandlungsgeschwindigkeit bei gegossenen Einkristallen wesentlich größer ist als bei vorher verformtem Material, führte in III zu folgender atomistischer Vorstellung über diese Umwandlung: Von dem der vollkommen regellosen Atomverteilung entsprechenden Zustand aus ändert das Gitter seine Form proportional mit der Zahl der Atome, die sich in die regelmäßige Verteilung einordnen; dabei ist die Geschwindigkeit so, daß die der vollen Einordnung der Atome entsprechende Gitterform schon dann erreicht ist, wenn innerhalb eines Z Atome umfassenden kohärenten Gitters z Atome geordnet sind. Die weitere Einordnung der Atome erfolgt dann ohne wesentliche Gitteränderung.

Bezeichnen wir wie in III mit α den Fehlordnungsgrad[1]), gemittelt über einen ganzen kohärenten Bereich und mit γ die Gitterform, so ist das Vorstehende zusammenzufassen in dem in III durch Fig. 5b gegebenen Zusammenhang zwischen α und γ während der Umwandlung. Die gesamte freie Energie wird nun

$$F = \alpha B_a + 2\alpha RT \ln 2\alpha + U_\gamma \gamma - TS_\gamma \gamma + (1-2\alpha) RT \ln (1-2\alpha), \quad (10)$$

wo wie in III B_a die reine Fehlordnungsarbeit, U_γ und S_γ die allein von der Gitterform abhängende Energie und Entropie ist. Für kleine Fehlordnungsgrade ist $\alpha = c\gamma$ zu setzen. Wir schreiben nun, etwas abweichend von III, durchweg

$$\varepsilon = \gamma - c\alpha \quad (11)$$

und definieren dann ε in für die Rechnung geeigneter Weise: Es sei 1 für die Gitterform, die vollständiger Fehlordnung, d. h. $\alpha = \frac{1}{4}$ entspricht, es sei 0 am Knick der Fig. 5b in III, d. h. für

$$\alpha = \frac{1}{4} - \frac{z}{Z}.$$

[1]) C. Wagner u. W. Schottky, ZS. f. phys. Chem. (B) **11**, 163, 1930.

Dann ist also der oben gekennzeichnete Zusammenhang zwischen Gitterform und Atomfehlordnung während der Umwandlung durch folgenden Zusammenhang zwischen α und ε gegeben:

$$\varepsilon = 0 \quad \text{für} \quad \alpha < \frac{1}{4} - \frac{z}{Z}; \quad \varepsilon = 1 - \frac{Z}{z}\left(\frac{1}{4} - \alpha\right) \quad \text{für} \quad \alpha > \frac{1}{4} - \frac{z}{Z}.$$

Wir setzen weiter, ähnlich wie in III,

$$B = B_a + U_\gamma c - S_\gamma c \cdot T. \tag{12}$$

Dann kann F in folgender Weise geschrieben werden:

$$F = B\alpha + 2\alpha RT \ln 2\alpha + (1 - 2\alpha) RT \ln (1 - 2\alpha) + U_\gamma \varepsilon - TS_\gamma \varepsilon. \tag{13}$$

Nach der Differentialgleichung (1) wird damit die Umwandlungsgeschwindigkeit

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial \alpha}{\partial t} &= -A e^{-\frac{C}{T}}\left(B + 2RT \ln \frac{2\alpha}{1-2\alpha} + U_\gamma \frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha} - TS_\gamma \frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha}\right) \\ &= -A e^{-\frac{C}{T}}\left(B + 2RT \ln \frac{2\alpha}{1-2\alpha}\right) \quad \text{für} \quad \alpha < \frac{1}{4} - \frac{z}{Z} \\ &= -A e^{-\frac{C}{T}}\left(B + 2RT \ln \frac{2\alpha}{1-2\alpha} + U_\gamma \frac{Z}{z} - TS_\gamma \frac{Z}{z}\right) \\ &\qquad \text{für} \quad \alpha > \frac{1}{4} - \frac{z}{Z}. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Aus dieser Gleichung können wir wie in IV durch Integration bei konstantgehaltener Temperatur die kinetischen Kurven, d. h. α in Funktion der Zeit t gewinnen.

Wie dort besprechen wir zunächst die Hystereseverhältnisse: Im Ausgangszustand, der vollständig regellosen Verteilung, ist

$$\alpha = \frac{1}{4} \quad \text{also} \quad 2RT \ln \frac{2\alpha}{1-2\alpha} = 0,$$

bei der Umwandlung muß α abnehmen. Für $\alpha = \frac{1}{4}$ ist aber (14) nur dann negativ, wenn die Temperatur

$$T < T_h = \frac{B_a + U_\gamma\left(\frac{Z}{z} + c\right)}{S_\gamma\left(\frac{Z}{z} + c\right)} \tag{15}$$

ist [dabei ist nach (12) $c < 1$, also klein gegen Z/z]. Diese Temperatur muß also unterschritten sein, wenn die Umwandlung auf dem oben

atomistisch beschriebenen Weg beginnen soll. Da in (15) alle Größen positiv sind, wird T_h um so kleiner, je größer Z ist (z ist eine für den Umwandlungsmechanismus charakteristische, gleichbleibende Konstante), je größer also die Zahl der in kohärentem Gitterverband befindlichen Atome ist. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der Erfahrung: Bei gegossenen Einkristallen, in welchen Z sicher größer ist als in rekristallisiertem Material[1]), waren die Temperaturen des Beginns der Umwandlung regellos → regelmäßig und des Beginns der umgekehrten Umwandlung um 49° verschieden; bei rekristallisiertem Material nur um 38°[2]). Nach den Röntgenaufnahmen ist nun bei der Umwandlung regelmäßig → regellos kein solcher Zwischenzustand vorhanden wie bei der umgekehrten Umwandlung; daher ist auch bei der ersteren Umwandlung keine Hysterese von derselben Größenordnung wie bei der letzteren zu erwarten. Daher wird auch der gemessene Temperaturunterschied im wesentlichen mit der von der Gleichgewichtstemperatur an zu rechnenden Hysterese, das ist der Differenz zwischen Gleichgewichts- und Hysteresetemperatur, übereinstimmen.

Um die Absolutgröße der Hysterese zu berechnen, müssen wir die Gleichgewichtstemperatur regelmäßig → regellos theoretisch kennen. Nehmen wir an, daß im Gleichgewicht, d. h. wenn durch unendlich langsame Veränderung der Temperatur α und γ geändert wird, stets $\alpha = \gamma$ bleibt[3]), also ε stets 0 und $c = 1$ ist, so erhalten wir die gewünschte Gleichgewichtstemperatur ohne weiteres aus (15) durch Weglassen der Glieder mit ε. So bekommen wir die Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha} = 0 = B_{(c=1)} = B_\alpha + U_\gamma - T_0 S_\gamma. \tag{16}$$

Die Gleichgewichtstemperatur T_0 entsteht also aus T_h, wenn $Z/z = 1$ gesetzt wird. Die Hysterese wird

$$T_0 - T_h = \frac{B_\alpha + U_\gamma}{S_\gamma} - \frac{B_\alpha + U_\gamma\left(c + \frac{Z}{z}\right)}{S_\gamma\left(c + \frac{Z}{z}\right)} = \frac{B_\alpha}{S_\gamma}\left(1 - \frac{1}{c + \frac{Z}{z}}\right).$$

[1]) Vgl. dazu U. Dehlinger, Metallwirtsch. **12**, 48, 1933.

[2]) G. Grube, G. Schönmann, F. Vaupel, W. Weber, ZS. f. anorg. Chem. **201**, 41, 1931.

[3]) Genau ist das wohl nicht richtig, da es einen im Gleichgewicht stetigen Übergang zwischen regelmäßig und regellos zur Folge hätte, während die Experimente darauf hindeuten, daß auch bei sehr langsamer Erhitzung ein Sprung in α stattfindet.

Die kinetischen Kurven selbst erhält man aus (14) durch folgende Quadratur

$$t_\alpha = \int_{1/4}^{\alpha} \frac{1}{\frac{\partial \alpha}{\partial t}} \, \mathrm{d}\alpha. \tag{17}$$

Sie ist mit geeigneten Werten von B_α, U_γ und S_γ in Fig. 1 graphisch durchgeführt. In *a* ist die aus den einzelnen (dünn ausgezogenen) Beiträgen summierte Kurve für die Abhängigkeit von $\partial\alpha/\partial t$ von α (dick ausgezogen) eingetragen. Für die Fehlordnungsarbeit B ist dabei wie schon in III Zunahme mit abnehmendem α, also mit zunehmender Ordnung vorausgesetzt. Wo die Kurve für $\partial\alpha/\partial t$ die Abszissenachse schneidet, liegt der Gleichgewichtswert der Fehlordnung α, dem die Umwandlung zustrebt, ganz rechts der Anfangswert. In *b* ist der reziproke Wert von $\partial\alpha/\partial t$ aufgetragen, in *c* nach Vertauschung von Abszisse und Ordinate der mit dem Planimeter gemessene Flächeninhalt dieser Kurve, von rechts her gemessen, der nach (17) proportional der seit Beginn der Umwandlung verflossenen Zeit ist.

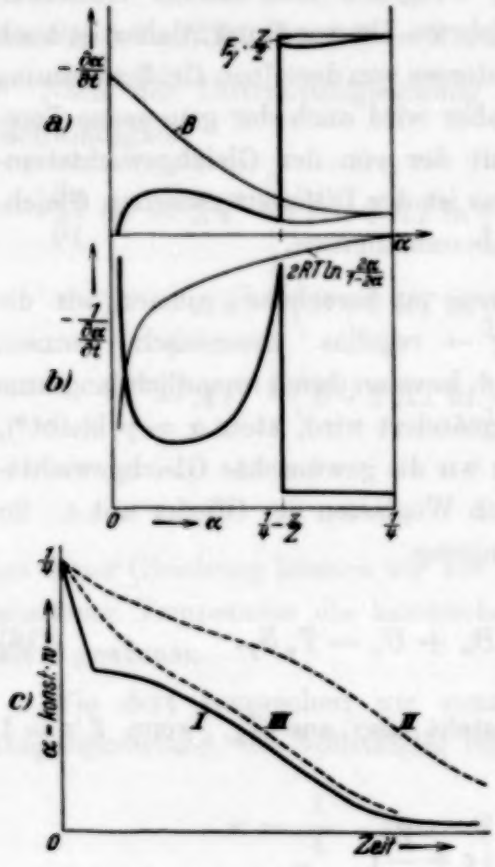


Fig. 1.
Graphische Integration für die Umwandlung regellos → regelmäßig.
Kurve c) I: Widerstandsverlauf bei mittl. Z.
Kurve c) II: Bei sehr großem Z (Einkristall).
Kurve c) III: Bei kleinem Z.

Da man α proportional dem nach der Matthiessenschen Regel zum Widerstand des vollständig geordneten Gitters sich addierenden Zusatzwiderstand setzen kann[1]), gibt die Kurve *c* gleichzeitig den Verlauf des Widerstandes während der Umwandlung als Funktion der Zeit. Andere Ursachen von Widerstandszunahmen, z. B. Gitterverzerrungen, sind wohl vorhanden; schon in I

[1]) Nach dem Vorgang von Wagner und Schottky, l. c.

zeigte sich aber, daß ihr Einfluß gegenüber dem der regellosen Atomverteilung verschwindet[1]).

Die Abhängigkeit der Kurvenform von der Temperatur T und der Größe der kohärenten Bereiche Z ist leicht zu übersehen. Ändert man bei konstantgehaltener Temperatur die Größe Z, so bleibt doch der Flächeninhalt des in Fig. 1a von $F_\gamma Z/z$ gebildeten Reckteckes immer gleich. Für großes Z, wie es bei gegossenem, nicht mehr deformiertem Material, insbesondere bei Einkristallen, vorkommt, wird das Rechteck sehr hoch und schmal, also das steile Stück der Kurve 1c immer steiler und kürzer: für unendlich großes Z macht sich die Gitteränderung beim Widerstandsverlauf nicht mehr bemerkbar, sie geht ihr vollständig voraus, man erhält die mit II bezeichnete, für dieselben Größen B und T berechnete Widerstandskurve. Wird Z kleiner gemacht, was durch vorhergehende Verformung erreicht werden kann, so verschiebt sich der Knick in Kurve 1c immer mehr nach kleineren α und größeren Zeiten, schließlich laufen Gitteränderung und Änderung der Fehlordnung genau proportional ab, und die freie Energie der Gitteränderung addiert sich als konstanter Betrag zu der der Fehlordnung. Dann erhält man Kurve III in Fig. 1c, die aus dem letztgenannten Grund wieder steiler verläuft als die Kurve II für sehr große Z. In Fig. 2 ist eine Kurve angegeben, die bei $AuCu_3$ von J. Weerts[2]) experimentell erhalten wurde; wie man sieht, erhält man bei diesem vielkristallinem Material, das ist einem Material mit mittlerem Z, tatsächlich den charakteristischen Knick, der bei gegossenen Einkristallen fehlt, ebenso aber auch bei Material, das vorher stark gezogen war, nicht vorhanden ist[3]).

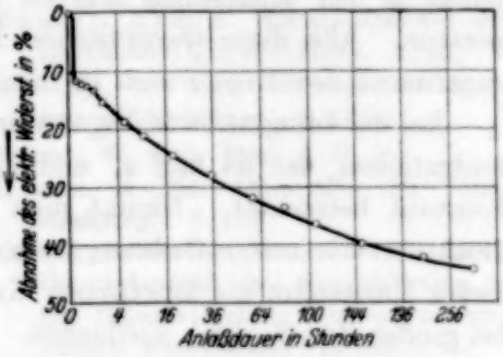


Fig. 2.
Experimenteller Widerstandsverlauf nach Weerts.

---

[1]) Bekanntlich erhöhen die stärksten durch Walzen hervorgerufenen Gitterverzerrungen den Widerstand der Metalle nur um einige Prozent.

[2]) Für die Mitteilung seiner Ergebnisse bin ich Herrn Dr. Weerts zu großem Dank verpflichtet. Wegen weiterer Kurven und aller experimentellen Einzelheiten sei auf eine in dieser Zeitschrift erscheinende Arbeit von Stenzel und Weerts verwiesen.

[3]) E. Schuch, Metallwirtsch. **12**, 145, 1933.

Erhöht man die Temperatur, so wird einerseits durch das Exponentialglied in der Geschwindigkeitsgleichung (1) der Zeitmaßstab der kinetischen Kurven verkürzt, andererseits werden aber wegen ihres Einflusses auf die freie Energie selbst die Kurven flacher; der letztere Einfluß äußert sich besonders stark in dem Kurventeil vor dem Knick, der ja waagerecht wird, wenn die Hysteresetemperatur erreicht ist. Es werden also die beiden durch den Knick getrennten Kurventeile bei Temperaturerhöhung in ihrer Steilheit einander angeglichen. Dagegen wird sich die zum Knickpunkt gehörende Größe von α, also der Widerstand des Knickpunktes der kinetischen Kurven, mit der Temperatur nicht ändern; er ist nur von Z abhängig. Der Wendepunkt in den kinetischen Kurven verschwindet bei Erhöhung der Temperatur. Alle diese theoretischen Folgerungen sind mit den bisherigen experimentellen Ergebnissen im Einklang.

Bei der Integration in Fig. 1 wurde die Größe A, die nach (9) die Konzentrationen, das ist hier α, und die Ordnung der Reaktion enthält, als konstant betrachtet. Nimmt man an, was wahrscheinlich ist, daß die Reaktion von erster Ordnung in α ist, so würde eine Berücksichtigung dieses Umstandes die kinetischen Kurven bei kleinen Werten von α, also bei großen Zeiten, stark verflachen. Beachtet man, daß Fig. 1 in linearem, die experimentelle Fig. 2 aber in quadratischem Zeitmaßstab gezeichnet ist, so erkennt man diese Verflachung auch am experimentellen Material. Am Anfang der Kurven ist, wie schon in III bemerkt, eine weitere Verzögerung der Umwandlung gegenüber dem berechneten Verlauf anzunehmen, weil der Übergang von der vollständigen Regellosigkeit zum Einbau der ersten geordneten Atome innerhalb eines kohärenten Gitters nach einer viel höheren Ordnung verläuft als der weitere Fortgang der Regelung, bei dem sich nach dem experimentellen Befund des Zwischenzustandes die Atompaare im ganzen kohärenten Gitter nach der zu Anfang in der tetragonalen Richtung gegebenen „Phase" einstellen. Diese Verzögerung wächst mit abnehmendem Z; vermutlich ist auf sie die Tatsache zurückzuführen, daß in starkverformtem Material, in dem ja nebeneinander verschiedene Z anzunehmen sind, während der Umwandlung gleichzeitig das kubische Anfangs- und das tetragonale Endgitter vorhanden sind[1]).

Stuttgart, Röntgenlaboratorium an der Technischen Hochschule.

[1]) W. Gorsky, ZS. f. Phys. **50**, 64, 1928; E. Schuch, l. c.

Autorenregister.

Alexander, E. Ein Hochvakuumspektrograph für chemische Analyse mit Röntgenstrahlen. S. 512.

Alfvén, Hannes. Untersuchungen über Barkhausen-Kurz-Schwingungen S. 222.

Beck, Guido. Hat das negative Energiespektrum einen Einfluß auf Kernphänomene? S. 498.

Becker, A. Zur Kenntnis der Radiumlösungen. S. 701.

— s. Vogt, K.

— G. s. Valentiner, S.

Betz, Hans s. Güntherschulze, A.

Beyer, Friedrich Wilhelm. Photographisch-photometrische Methode zur Messung der Absorption von Lösungen im Sichtbaren. S. 806.

Boer, J. H. de und Groot, W. de. Die Lage der Absorptionsbanden verfärbter Alkalihalogenidkristalle. S. 517.

— und Teves, M. C. Thermische und photoelektrische Emission von Cäsium-, Cäsiumoxydkathoden und deren Beeinflussung durch Einbau von Cäsiumatomen in das Dielektrikum. S. 521.

Borries, Bodo v. und Ruska, Ernst. Die Abbildung durchstrahlter Folien im Elektronenmikroskop. S. 187.

Brinkman, H. C. Über die gestrichenen Terme der Erdalkalispektren. S. 259.

Bružs, B. Zur Theorie der Wärmeleitung. S. 543.

Burger, H. C. s. Ornstein, L. S.

Burgsmüller, Wilhelm. Einfluß von Fremdzusätzen auf die Tieftemperatur-Zugfestigkeit synthetischer Steinsalzkristalle. S. 317.

— s. Steiner, K.

Coehn, Alfred und Sperling, Kurt. Über die Beteiligung von Protonen an der Elektrizitätsleitung in Metallen. S. 291.

Deaglio, R. Photoelektrischer Effekt bei Monokristallen von Cuprit. S. 179.

Dehlinger, U. Über Umwandlungen von festen Metallphasen. V. Berechnung kinetischer Kurven im System Au-Cu. S. 832.

Dobiński, Stanislaus. Über die dielektrische Polarisation des flüssigen Phosphors. S. 129.

Ebeling, Ingo. Metallreflexion. IV. Elektrische Wellen in der Kurve. S. 669.

Fünfer, Erwin. Sekundäreffekte der kosmischen Ultrastrahlung. S. 92.

Glaser, Walter. Theorie des Elektronenmikroskopes. S. 104.

Groot, W. de s. Boer, J. H. de.

Gross, B. Zur Absorption der Ultrastrahlung. S. 214.

Güntherschulze, A. und Betz, Hans. Die Intensität der Spektrallinien in der Glimmentladung des sogenannten bunten Wasserstoffs. S. 152.

Haxel, O. Protonenemission von Aluminium, angeregt durch α-Strahlen von Radium C und Thor C. S. 323.

Henneberg, Walter. Zur Streuung von Elektronen an schweren Atomen. S. 555.

Herzog, R. O. und Kudar, H. Über die Viskosität homogener Flüssigkeiten. S. 28.

Hess, E. Eine neue Kompensationsmethode zur genauen Messung höherer Spannungen. S. 698.

Hevesy, G. v., Pahl, M. und Hosemann, R. Die Radioaktivität des Samariums. S. 43.

Hosemann, R. s. Hevesy, G. v.

Houtermans, F. G. Über Absorptionsmessungen und andere optische Untersuchungen an leuchtenden Stoffen mit Hilfe der Wechsellichtmethode. S. 19.

Hückel, Erich. Die freien Radikale der organischen Chemie. Quantentheoretische Beiträge zum Problem der aromatischen und ungesättigten Verbindungen. IV. S. 632.

Hylleraas, Egil A. Wellenmechanische Berechnung der Rydbergkorrektion der Heliumterme. S. 739.

Juretzek, H. und Sauerwald, F. Über Versuche zur Begriffsfestsetzung der Dauerstandfestigkeit. S. 483.

Kopfermann, Hans. Hyperfeinstruktur und Kernmomente des Rubidiums. S. 417.

Kudar, H. s. Herzog, R. O.

Küpferle, G. Beitrag zur Frage der Anwendung von Verstärkerschirmen in der Röntgenspektroskopie. S. 79.

Kunze, Paul. Untersuchung der Ultrastrahlung in der Wilsonkammer. S. 1.

Lenz, Ernst. Analyse der Absorptionskurve der Ultrastrahlung. S. 194.

— W. Über die Anwendbarkeit der Franck-Condonschen Regel auf die Linienverbreiterung. S. 139.

Lifschitz, Samuel. Zwei Integralgesetze des Hörens. Lautstärke und Hördauer eines Schallimpulses. S. 123.

Lindeman, H. s. Ornstein, L. S.

Lion, K. Die Erregung von Röntgenstrahlen durch Stoß positiver Ionen hoher Geschwindigkeit. S. 431.

— Dopplereffekt in Wasserstoff bei hohen Spannungen. S. 442.

Lotmar, W. Über die Fluoreszenz von Schwefeldioxyd. S. 765.

Lundquist, Osvald. Röntgenemissionsspektrum und chemische Bindung. II. Untersuchungen über das $K\alpha_1\alpha_2$-Dublett des Chlors. S. 85.

Mönch, G. Zur Theorie der Thermospannungen zwischen Halbleiter und Metall auf Grund der Fermischen Statistik. S. 247.

Neumann, Edel-Agathe. Magnetische Hysteresis bei Wechselstrommagnetisierung. S. 619.

Nikolsky, K. Zur Theorie der Spinoren. S. 284.

Oldeman, J. s. Ornstein, L. S.

Ornstein, L. S. und Burger, H. C. Intensitätsverhältnis von Balmer- und Paschenlinien. II. S. 177.

—, Lindeman, H. und Oldeman, J. Die Anregungsfunktion der Quecksilberresonanzlinie 2537. S. 171.

Orowan, E. Berichtigungen und Zusätze zu der Arbeit: „Die Zugfestigkeit von Glimmer und das Problem der technischen Festigkeit". S. 554.

Osswald, E. Zugversuche an Kupfer-Nickelkristallen. S. 55.

Pahl, M. s. Hevesy, G. v.

Pöschl, G. und Teller, E. Bemerkungen zur Quantenmechanik des anharmonischen Oszillators. S. 143.

Rasmussen, Ebbe. Über das Funkenspektrum des Bariums. S. 404.

Rothe, Erich. Zur Theorie des Skineffekts. S. 184.

Rozental, St. Die tiefsten angeregten Terme von Neon nach der Slaterschen Methode. S. 534.

Rumer, Georg. Nichtkanonische Transformationen und das elektromagnetische Feld. S. 351.

Ruska, Ernst. Die elektronenmikroskopische Abbildung elektronenbestrahlter Oberflächen. S. 492.

— Zur Fokussierbarkeit von Kathodenstrahlbündeln großer Ausgangsquerschnitte. S. 684.

— s. Borries, Bodo v.

Ryde, Nils. Über den Starkeffekt im Kryptonspektrum. S. 354.

Sämmer, J. J. Über den Gasdurchbruch bei Normaldruck. S. 814.

Satô, Mizuho. Über den Einfluß der Wärmeströmung auf die Brownsche Bewegung. II. S. 412.

Sauerwald, F. s. Juretzek, H.

Scherzer, O. Zum relativistischen Zweikörperproblem. S. 277.

Schmid, R. Über die Struktur und den Zeemaneffekt des CO_2-Emissions-Dublettbandes bei 2900 Å. S. 711.

Schüler, H. und Westmeyer, H. Über einige Arbeiten, die Hyperfeinstrukturen betreffend. S. 270.

Seiler, Richard. Quantitative Bestimmung der Anregungsfunktion einiger Terme des Quecksilberatoms. S. 789.

Sitte, Kurt. Bemerkungen zu der Arbeit von M. Satô: „Über den Einfluß der Wärmeströmung auf die Brownsche Bewegung. I." S. 266.

Smekal, Adolf. Zum Problem der Kristallfestigkeit. S. 313.

Sperling, Kurt, s. Coehn, Alfred.

Steiner, K. und Burgsmüller, W. Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium XXI. Zerreißfestigkeit von Steinsalz bei 4,2° abs. S. 321.

Stuart, H. A. und Volkmann, H. Elektrischer Kerreffekt und Assoziation in Flüssigkeiten. I. Der Kerreffekt in Flüssigkeiten und Lösungen und seine Temperaturabhängigkeit. S. 444.

— — Elektrischer Kerreffekt und Assoziation in Flüssigkeiten. II. Über den Ordnungszustand in Flüssigkeiten und dessen Einfluß auf die Molekularrefraktion, die Molekularpolarisation, den Depolarisationsgrad bei der molaren Lichtzerstreuung und den Kerreffekt. S. 461.

Teller, E. s. Pöschl, G.

Teves, M. C. s. Boer, J. H. de.

Valentiner, S. und Becker, G. Untersuchungen an Heuslerschen Legierungen. S. 371.

Venkatesachar, B. Bemerkungen zu der Arbeit von H. Schüler und H. Westmeyer. S. 275.

Vogt, K. und Becker, A. Der hydrodynamische Widerstand von Zylindern. S. 164.

Volkmann, H. s. Stuart, A. H.

Voss, Wilhelm. Bedingungen für das Auftreten des Ramsauereffektes. S. 581.

Wait, G. R. Weitere Bemerkungen über das Nicht-Vorhandensein einer Permeabilitätsanomalie des Eisens innerhalb des Wellenlängengebietes von 84 bis 1300 m. S. 786.

Westmeyer, H. s. Schüler, H.

Wigner, E. Über die Streuung von Neutronen an Protonen. S. 253.

Wilhelmy, E. Über die Ionisierung von Edelgasen durch Röntgenstrahlen. S. 341.

Wolfsohn, G. Untersuchungen über die Dispersion von Gasen und Dämpfen und ihre Darstellung durch die Dispersionstheorie. IV. Dispersion von Quecksilberdampf zwischen 2800 und 1890 Å und Lebensdauer des $Hg\,7p\,^1P_1$-Zustandes. S. 234.

Zaycoff, Raschco. Zur Erweiterung der Wellenmechanik. S 338.